Ueber die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Adolf Ott

aus Nesselwang.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 1896.

München.

Druck von R. Oldenbourg.

1897.

Ueber die Säurebestimmung im Biere, sowie in anderen Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Adolf Ott

aus Nesselwang.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 1896.

München.

Druck von R. Oldenbourg.

1897.

Inhalt.

Seite

Einleitung 3

I. Entfernung der Kohlensäure. Einflufs der unvollkommenen Entfernung derselben auf das Resultat der Säurebestimmung 22

II. Amphotere Reaktion des Bieres während der Titration und Ursache derselben. — Quantitative Bestimmung von Phosphorsäure bezw. Alkaliphosphaten etc. auf titrimetrischem Wege mit Lackmus als Indikator 40

III. Über die Indikatoren Lackmus, Phenolphtaleïn und Methylorange hinsichtlich ihrer Anwendung zur Säurebestimmung in Bier und Würze . . . 51

IV. Herstellung und Prüfung der Lackmuspapiere . 59

V. Prüfung von Malz und Würze auf ihren Säuregehalt 74

VI. Titration von Bier, von einzelnen Bestandteilen desselben und von künstlichen Gemischen dieser Bestandteile. — Erkennung von Neutralisationsmitteln im Bier 81

VII. Bestimmung der flüchtigen Säure im Biere durch Destillation im Wasserdampfstrome 100

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543506_0066

Einleitung.

Wein und Most, Bier und Würze, Milch, Harn, sowie verschiedene andere Flüssigkeiten, welche dem Pflanzen- oder Tierreiche direkt oder indirekt entstammen, zeigen die Eigenschaft, den blauen Lackmusfarbstoff zu röten.

Man weifs seit langer Zeit, dafs die saure Reaktion des Weines und Mostes nur zum kleinen Teile durch freie Säuren, zum gröfseren aber durch saure Salze, vornehmlich Weinstein, verursacht wird.

Die Untersuchungen von Soxhlet, Voit und anderen ergaben, dafs die Milch sowie der Harn infolge ihres Gehaltes an sauren Salzen, primären Phosphaten, sauer reagieren und dafs diese Reaktion durch die gleichzeitige Anwesenheit sekundärer Phosphate im entgegengesetzten Sinne beeinflufst wird. Die Milch reagiert im frischen Zustande stets deutlich amphoter, der Harn sehr häufig.

Was hingegen das Bier betrifft, so glaubte man bis vor wenigen Jahren[1]), die saure Reaktion, welche

[1]) vergl. Ott, Über den Säuregehalt von Bier, Wein, Würze, Malz, Hefegut etc. und die Bestimmung desselben. Vorläufige Mitteilung. Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen 1884. N. F. 7, 321. — Zeitschr. f. anal. Chemie 1885. 24, 132.

dasselbe nach Entfernung der Kohlensäure noch zeigt, der Gegenwart freier Säuren, vornehmlich Milchsäure, zuschreiben zu müssen — ähnliches gilt für die Würze —, und wir finden wiederholt von Autoritäten auf dem Gebiete des Braufaches die Ansicht ausgesprochen, dafs ein gewisser Gehalt an Milchsäure für den Wohlgeschmack und die Haltbarkeit des Bieres erforderlich sei.[1])

Lavoisier wird als der erste genannt, der die Bildung einer Säure, der Essigsäure, bei der Gärung beobachtet hat. 95 Teile Rohrzucker sollen nach ihm 2,5 Teile Essigsäure liefern.

Thenard, Gay-Lussac und de Saussure[2]) geben an, dafs die Essigsäure nicht zu den normalen Gärungsprodukten in irgend erheblichem Mafse gehöre; immerhin aber wurde von Thenard auch bei einer reinen, alkoholischen Gärung die Entstehung von etwas Essigsäure wahrgenommen.

Wackenroder[3]) glaubte auf Grund seiner Untersuchungen, dafs Äpfelsäure im Bier enthalten sei. Sein Verfahren zum Nachweis derselben — Ausziehen des Bierextraktes mit Alkohol und Prüfung des erhaltenen Auszuges mit Bleiacetat u. s. w. — war indes keineswegs geeignet, Äpfelsäure mit Bestimmtheit erkennen zu lassen. Balling bezweifelt denn auch die Richtigkeit von Wackenroders Angabe.

Dumas[4]) gibt an, dafs sich bei der alkoholischen Gärung von Zuckerlösungen als Nebenprodukt auch

---

[1]) vergl. z. B. Lintner, Der bayer. Bierbrauer 11, 219.
[2]) Ann. de Chimie (1) T. 46, p. 318.
[3]) Erdm. Journ. 18, 196; durch Mulder, Chem. d. Bier. S. 441.
[4]) Balling, Gärungschemie 1845, 1. Bd. 2. Abt. S. 149 u. 153.

eine geringe Menge Milchsäure bilde; dieselbe sei jedoch in der vergorenen Flüssigkeit nicht im freien Zustande vorhanden, sondern an Ammoniak gebunden, das aus dem Stickstoff des zersetzten Fermentes entstehe.

Dubrunfaut konstatierte die Bildung von milchsaurem Kalk, wenn die Gärung bei Gegenwart von Kreide verlief.

Der säuerliche Geruch und Geschmack belgischer Biere — den man später der Milchsäure zuschrieb — soll nach Kaiser's[1]) Anschauung von „fester gebundenem kohlensaurem Gas" herrühren.

Balling[2]) vertrat anfänglich die Ansicht, dafs im Biere freie Milchsäure und Essigsäure vorhanden seien; erstere entstehe beim Maischprozefs aus dem Stärkemehl, letztere dagegen während der alkoholischen Gärung der Würze aus dem Alkohol. Später[3]) jedoch schrieb Balling die saure Reaktion des Bieres der Gegenwart freier Phosphorsäure nebst Essigsäure zu. Beweise für das Vorhandensein der ersteren finden wir in seiner Gärungschemie nicht angegeben, weshalb uns nur die Vermutung übrig bleibt, Balling habe auf die Gegenwart dieser Säure aus der doppelten Thatsache geschlossen, 1. dafs Würze und Bier sauer reagieren, und 2. dafs nach Mitscherlich, Dickson u. s. w. die Asche von Bier und Hefe eine erhebliche Menge Phosphorsäure bezw. Phosphate enthält. Nach Balling ist die Phosphorsäure im Malz enthalten,

---

[1]) Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1842, S. 559.

[2]) Balling, Gärungschemie 1845, 2. Bd. S. 188 u. 379.

[3]) Balling, Gärungschemie 2 Aufl. 1854, 1. Bd. 2. Teil, S. 33, 183 u. 339.

gelangt beim Maischen in die Würze und löst dabei die in Wasser unlöslichen Phosphate des Calciums und Magnesiums auf. Die Milchsäure soll kein regelmäfsiger Bestandteil der Würze und des Bieres sein, sondern sich nur unter gewissen Umständen beim Maischen u. s. w. bilden und daher nur in gewissen Bieren, z. B. den belgischen, vorkommen.

Lassaigne[1]) und Balling[2]) geben Methoden zur quantitativen Bestimmung der Essigsäure im Biere an. Ersterer ermittelt die Essigsäure aus der Differenz, welche durch Titration (nach Otto) des entkohlensäuerten (wie ? d. Verf.) Bieres, sowie des eingedampften und wieder mit Wasser versetzten Bieres erhalten wird. Hierzu bemerkt Balling mit Recht: »Dieses Verfahren setzt voraus, dafs beim Einkochen des Bieres alle Essigsäure verflüchtigt wird.« Er destilliert das Bier unter Zusatz von Kochsalz zur Erhöhung des Siedepunktes; sodann neutralisiert er entweder das Destillat nach Otto mit titriertem Ammoniak oder wägt das aus dem Destillate dargestellte Calciumacetat.

Nach Mulder[3]) enthält das Bier freie Milchsäure, Essigsäure, Gärungszuckersäure (Glucinsäure) und Spuren von Gerbsäure bezw. Gallussäure; daneben sind auch milchsaure und essigsaure Salze vorhanden. Die Milchsäure bildet sich beim Maischen, beim Abkühlen der Würze und im Gärbottich; sie

[1]) Journ. de Chimie medic. 1845, p. 571; durch Balling, Gärungschemie, 2. Aufl.

[2]) Balling, Gärungschemie 2. Aufl. 1. Bd. 2. Teil, S. 318.

[3]) Mulder, Chemie des Bieres; übers. v. Grimm, 1858, S. 406 u. 415.

wurde als Zinksalz nachgewiesen. Die Essigsäure entsteht aus dem Alkohol. Die »Gärungszuckersäure« wurde von Graham, Hofmann und Redwood[1]) in vergorenen Zuckerlösungen und im Biere gefunden; ihre Natur blieb jedoch in Dunkel gehüllt.

Bei der quantitativen Bestimmung der Essigsäure verfährt Mulder ähnlich wie Lassaigne, nur wird zur Titration Zuckerkalk (?) oder Barytwasser benützt. Bemerkenswert ist die Sorgfalt, mit welcher vor der Titration die Kohlensäure entfernt wurde, nämlich nach Heckmeyer: durch Kochen des Bieres am Rückflufskühler.

Ein zweites Verfahren betrifft die Bestimmung der Milchsäure und Gärungszuckersäure in Form ihrer Bleisalze.

Nachdem bereits 1847 C. Schmidt das Vorkommen der Bernsteinsäure in einer vergorenen Zuckerlösung sowie im Wein konstatiert hatte, fand Pasteur[2]), dafs diese Säure als konstantes Produkt der Alkoholgärung auftritt und daher auch stets im Biere in geringer Quantität enthalten ist. Nach Pasteur beträgt ihre Menge ca. $^1/_2$ % vom Gewichte des zersetzten Zuckers.

Milchsäure und Essigsäure entstehen nach Pasteur nur durch Nebengärungen, während Béchamp[3]) und Duclaux[4]) die Bildung einer

[1]) Mulder, Chemie des Bieres, S. 302 u. 415.

[2]) Pasteur, Die Alkoholgärung; übersetzt von Griessmayer 1871.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie 91, 91.

[4]) Durch Mayer, Gärungschemie 4. Aufl. S. 29

geringen Menge Essigsäure regelmäfsig auch bei der reinen alkoholischen Gärung beobachteten.[1])

Nach Béchamp sollen aufser Essigsäure auch noch andere Fettsäuren in der vergorenen Flüssigkeit enthalten sein, und Pasteur teilt mit, dafs er eine Säure darin gefunden habe, deren Natur noch unbekannt sei.

Lermer[2]) fand bei der Untersuchung der Malzkeime eine gröfsere Zahl organischer Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Fettsäure (?), Oxalsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Asparaginsäure, eisengrünende Gerbsäure. Spätere Zymotechniker haben deshalb angenommen, dafs alle diese Säuren auch in der Würze und im Bier enthalten sind, wenn auch zum Teil nur in höchst geringen Mengen.

Das Vorkommen von Oxalsäure wurde in jüngerer Zeit von Herz[3]) bestätigt, und wie ich gleich hier erwähnen will, hat Pfeifer[4]) vor wenigen Jahren die schweflige Säure als normales Gärungsprodukt im Biere erkannt, während Brand[5]) das regelmäfsige Vorkommen von Borsäure, aus dem Hopfen stammend, konstatierte.

Zu den vorstehenden Angaben ist zu bemerken: Angenommen, es seien alle die vorerwähnten Säuren

---

[1]) Pasteur gab später die Richtigkeit dieser Beobachtung zu.

[2]) Dingler, Polyt. Journal 179, 96. Lintner, Lehrb. d. Bierbrauerei 1878, S. 159.

[3]) Repert. f. anal. Chemie 1886, S. 291.

[4]) Zeitschr f. d. gesamte Brauwesen. N. F. 12, 345.

[5]) Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen, N. F. 16, 235.

im Biere enthalten, so bleibt immerhin noch die Frage zu beantworten, ob sie im freien Zustande oder in Form von Salzen vorhanden sind.

Aug. Vogel[1]) schreibt gleich den übrigen Analytikern seiner Zeit die saure Reaktion des Bieres zum gröfseren Teile der Milchsäure und zum geringeren Teile der Essigsäure zu und teilt ein von Mayer herrührendes Verfahren zur Bestimmung dieser Säuren mit: 30 g Bier werden unter Zusatz von 30 g Zuckerpulver einige Minuten auf 70° C. erwärmt. Dann titriert man mit Kalkwasser, bis ein Tropfen der Flüssigkeit schwach gerötetes Lackmuspapier blau färbt. Normale Schenk- und Lagerbiere brauchen hierbei 20 bis 60 mg Kalk. Zur Bestimmung der Essigsäure wird nach Lassaigne (siehe oben) verfahren.

Nach Reischauer[2]), der das Vorkommen von Milchsäure und Essigsäure, sowie sehr geringer Mengen Glucinsäure und Gerbsäure im Biere bestätigt, läfst sich die Milchsäure durch Darstellung des Zinksalzes nur qualitativ, nicht aber quantitativ nachweisen. Zur Bestimmung der Essigsäure destilliert Reischauer im Ölbad, um gegen Ende eine höhere Temperatur zum Austreiben der Säure aus dem zähen Syrup anwenden zu können. Die Gesamtsäure wird, nach Entfernung der Kohlensäure durch Aufkochen des Bieres, durch Tritation mit Normalalkali ermittelt, wobei als Indikator ein »gerade neutrales, violettes« Lackmuspapier[3]) dient. Dasselbe ist nach

[1]) Vogel, Die Bieruntersuchung 1866, S. 58.

[2]) Reischauer, Die Chemie des Bieres. Herausgegeben von Griessmayer, 1878, S. 266.

[3]) Der bayer. Bierbrauer, 11, 159.

Reischauer »sehr empfindlich«, jedoch »nicht leicht darzustellen«.

Schon bevor Reischauer's Verfahren zur Bestimmung der Gesamtsäure allgemein bekannt wurde, hatte Metz[1]) die Acidität verschiedener Münchner Lagerbiere mittels Normalalkali und violetten Lackmuspapiers bestimmt und dieselbe = 1,8 bis 2,6 ccm N.-Alkali pro 100 ccm Bier gefunden. Die Kohlensäure suchte Metz hierbei durch mäfsiges Erwärmen des Bieres z. B. auf einem, über ein Wasserbad gestellten Teller zu entfernen.

Von dieser Zeit an erscheint das violette Lackmuspapier gleichsam als das Normalpapier der Zymotechniker. Nur vereinzelt werden andere Indikatoren angewendet, so z. B. von Schwackhöfer[2]) das Kurkumapapier, von Korschelt und Pohl[3]) die Rosolsäure und das Hämateïn. Reischauer[4]) und Lintner mahnen jedoch mit gutem Grunde, zum Lackmus zurückzukehren, da man sonst die Resultate nicht miteinander vergleichen könne. Korschelt und Pohl erhielten z. B. bei der Titration eines Bieres mit Rosolsäure 1,65, mit blauem Lackmuspapier 1,7—1,8 und mit Kurkumapapier 2,1 ccm N.-Alkali. Da sie mit Rosolsäure die niedrigste Zahl bekamen, hielten sie diesen Indikator für den empfindlichsten; sie würden aber nach meiner Ansicht eine noch niedrigere Zahl

[1]) Der bayer. Bierbrauer, 6, 191. — S. auch Lintner, Lehrbuch der Bierbrauerei S. 492.

[2]) Dingler, Polyt. Journal 219, 147.

[3]) Der bayer. Bierbrauer 11, 159

[4]) Der bayer. Bierbrauer 11, 172.

gefunden haben, wenn sie das von Reischauer empfohlene violette Lackmuspapier statt des blauen angewendet hätten.

Welche Farbennüance das »violette« Papier besafs — d. h. ob es mehr rotviolett oder mehr blauviolett war —, dies hielt man an sich für belanglos, wenn es nur »empfindlich« war. Es sind mir aber aus jener Zeit noch recht wohl die Klagen verschiedener Zymotechniker in Erinnerung, dafs es so schwer sei, den Neutralpunkt auf dem empfindlichen violetten Papier zu finden. Auch kam es z. B. vor, dafs ein Analytiker, welcher zufällig zwei verschiedene violette Papiere — ein rotviolettes und ein blauviolettes — zugleich benützte, das eine davon als »unbrauchbar« verwarf, da es noch eine saure Reaktion anzeigte, während das andere bereits neutral reagierte.

Eigentümlich ist es, dafs man im Biere nur freie Säuren annahm[1]), im Malze dagegen auch die Gegenwart saurer Salze nicht für unwahrscheinlich hielt. Flühler[2]) sagt z. B. über letzteren Punkt: »Wir wissen, dafs wir es hier (im Malze) mit freien Säuren oder sauren Salzen zu thun haben«, ohne jedoch über die Natur dieser Salze sich auszusprechen. Viel früher hatte schon Mitscherlich[3]) in der Hefe bezw. Hefenasche die Gegenwart von saurem Kaliumphosphat angenommen.

---

[1]) vergl. auch Lintner, Lehrb. der Bierbrauerei 1878. S. 511.

[2]) Der bayer. Bierbrauer 7, 168.

[3]) Balling, Gärungschemie 2. Aufl. 1. Bd. 2. Teil, S 151.

Grieſsmayer[1]) brachte den Säuregehalt des Bieres zum Extraktgehalt desselben in Beziehung und berechnete die sog. Säurerelation. Dieselbe soll nach Grieſsmayer bei Lagerbieren nicht über 3,8 und bei Schenkbieren nicht über 1,9 betragen, d. h. 100 Gewichtsteile des Extraktrestes sollen nicht mehr als 3,8 bezw. 1,9 Gewichtsteile Milchsäure enthalten. Da es nun aber nicht selten vorkam, daſs ganz normale Biere eine höhere Relation zeigten, so fand dieser Vorschlag wenig Anklang Es fehlte ihm eben die richtige Grundlage. Denn abgesehen davon, daſs die Natur der sauer reagierenden Bestandteile im Biere noch zu wenig erforscht war und die Aufstellung einer Grenzzahl daher als verfrüht erscheinen muſste, — der Vorschlag Grieſsmayers stützte sich schon insofern auf eine falsche Voraussetzung, als derselbe die Resultate von Säurebestimmungen miteinander verglich, die mit verschiedenen Indikatoren erhalten worden waren. Solche Resultate weichen aber oft erheblich voneinander ab, wie das oben angeführte Beispiel zeigt, und sind daher nicht ohne weiteres vergleichbar.

In den Vereinbarungen der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angewandten Chemie vom Jahre 1883 findet sich S. 24—25 für die Säurebestimmung im Biere folgende Vorschrift:

a) Gesamtsäure. »100 ccm Bier werden zur Entfernung der Kohlensäure kurze Zeit im offenen Becher einer Temperatur von etwa 40 ° C ausgesetzt und alsdann mit Barytwasser ($^1/_5$—$^1/_{10}$ normal) bis

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen. N. F. 1, 74.

zur neutralen Reaktion titriert; letztere wird erkannt, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit auf neutralem Lackmuspapier keine Farbenänderung bewirkt. Die Acidität ist anzugeben als Kubikcentimeter N.-Alkali zur Neutralisation von 100 g Bier und als Grammprozente Milchsäure. Die Bezeichnung ‚Säure' oder ‚Säuregrad' ist ungenügend.«

b) »Normales Bier enthält nur höchst geringe Mengen von Essigsäure; eine Bestimmung der fixen Säuren aus dem durch wiederholtes Abdampfen erhaltenen Rückstand ist zu verwerfen. Die bei sauer gewordenen Bieren entstandene Essigsäure drückt sich durch Zunahme der Gesamtacidität aus. Im Destillate aus essigsauren Bieren genügt der qualitative Nachweis der Essigsäure. Neutralisierte Biere sind mit etwas Phosphorsäure angesäuert zu destillieren, wozu Weigert's Methode empfohlen werden kann.«

Hinsichtlich der Beurteilung des Bieres heifst es ferner S. 27:

»Die Acidität eines Bieres soll 3 ccm N.-Alkali pro 100 g Bier nicht überschreiten. Biere, deren Acidität unter 1,2 ccm N.-Alkali pro 100 g Bier beträgt, sind der Neutralisation verdächtig. Sofern die vorhandene Säure vorherrschend Milchsäure ist, kann auch noch mehr Säure gestattet werden.«

Bald nach dem Bekanntwerden dieser Vereinbarungen begann ich mich mit der Frage der Säurebestimmung im Biere näher zu befassen. Veranlassung dazu gab mir u. a. die Beobachtung, dafs die Farbennüance des violetten Lackmuspapieres

von erheblichem Einflufs auf das Resultat der Säurebestimmung ist, und dafs ferner die Beurteilung eines Bieres nach den in vorstehenden Vereinbarungen enthaltenen Bestimmungen mit dem Urteil der Zunge nicht immer harmonierte.

Schon die ersten Versuche führten zu Ergebnissen, welche mit den bis dahin geltenden Anschauungen über die Natur der sauer reagierenden Bestandteile des Bieres nicht im Einklang standen. Weitere Untersuchungen bestätigten meine Vermutung, dafs die saure Reaktion des Lager- und Schenkbieres nur zum kleineren Teile durch freie Säuren, zum gröfseren aber durch saure Phosphate verursacht werde.

In einer »vorläufigen Mitteilung«[1]) machte ich auf das Irrtümliche der bisherigen Anschauung aufmerksam und schlug vor, bei der Titration des Bieres statt des violetten (sog. »neutralen«) Lackmuspapieres sorgfältig bereitetes rotes und blaues Lackmuspapier als Indikatoren anzuwenden. Man versetzt hierbei das von der Kohlensäure befreite Bier zunächst mit soviel N.-Alkali, bis es auf dem roten Papier neutrale[2]) Reaktion zeigt; sodann fährt man mit dem Zusatz der Normallauge fort, bis das Bier auf dem blauen Lackmuspapier neutral reagiert Die zuerst gebrauchte Quantität N.-Alkali gibt darüber Aufschlufs, ob das Bier

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen. N. F. 7, 321. — Zeitschr. f. anal. Chemie. 24, 132.

[2]) Über die Erkennung der neutralen (bezw. sauren) Reaktion auf rotem Lackmuspapier vergl. diese Abhandlung Abschnitt IV und VI C.

viel oder wenig freie Säure enthält; die zuletzt gebrauchte Quantität dagegen, ob es viel oder wenig saure Phosphate enthält. Ich sagte damals, dafs diese Art der Säurebestimmung in ziemlich befriedigendem Mafse über die normale resp. abnorme Beschaffenheit eines Bieres Aufschlufs erteile, während dies bei der bislang üblichen Anwendung des sog. neutralen Lackmuspapieres nicht der Fall sei. Ist viel freie Säure vorhanden, so wird eine Bestimmung der flüchtigen Säure (Essigsäure) durch Destillation im Wasserdampfstrom und Titrieren des Destillates mit $^1/_{10}$ N.-Lauge vorgenommen.[1])

Auch zur Bestimmung der Acidität von Malz, Würze, Wein u. s. w. fand ich das Verfahren — nämlich die Anwendung von rotem und blauem Lackmuspapier — geeignet. Bei den zwei erstgenannten Untersuchungsobjekten mufste aber — da kalte Malzauszüge sowie normale Würzen nach meinen Beobachtungen keine freie Säure enthalten, sondern vielmehr amphoter reagieren — eine Modifikation des Verfahrens eintreten, die ich kurz mit folgenden Worten mitgeteilt habe: »Flüssigkeiten, welche amphoter reagieren (wie Malzauszüge), werden zuerst mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure[2]) und alsdann mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge[3]) versetzt.«

---

[1]) Dieser letzte Satz ist in der Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen aus Versehen weggeblieben. Dagegen findet er sich in der Zeitschr. f. anal Chemie, l. c.

[2]) sc. bis zur neutralen Reaktion auf dem roten Lackmuspapier.

[3]) sc. bis zur neutralen Reaktion auf dem blauen Papier.

Man kann statt dessen, wie ich hier bemerken will, selbstverständlich auch so verfahren, dafs man ein abgemessenes Volum des kalten Malzauszuges oder der Würze mit $^1/_{10}$ N.-Säure titriert, ein zweites, gleichgrofses Volum aber mit $^1/_{10}$ N.-Lauge. Die erste Zahl soll uns über die Quantität der vorhandenen alkalisch reagierenden Bestandteile (sekundäre Phosphate?) Ausschlufs geben, die zweite Zahl dagegen über die Quantität der vorhandenen sauer reagierenden Bestandteile (primäre Phosphate u. s. w.).

Infolge Veränderung meiner Berufsstellung und Inanspruchnahme durch anderweitige Arbeiten war es mir nach Veröffentlichung dieser vorläufigen Mitteilung nicht möglich, die vorstehende Arbeit, wie beabsichtigt, alsbald zu Ende zu führen und das angegebene Verfahren nach allen Seiten auf seine Zuverlässigkeit und Genauigkeit zu prüfen. Es mufsten daher eingehende Mitteilungen darüber auf später verschoben werden.

Die gegenwärtige Abhandlung soll nun einerseits eine nähere Beschreibung meiner Säurebestimmungsmethode und deren Grundlagen, sowie die wichtigeren, bis jetzt mit Hilfe dieser Methode gewonnenen Resultate enthalten. Anderseits sollen in derselben meine Beobachtungen über diejenigen Punkte niedergelegt werden, welche bei der Bestimmung der Acidität besonders in Betracht kommen, so u. a. auch über die Entfernung der Kohlensäure aus dem Biere vor der Titration, sowie über die Frage, inwieweit sich Phosphorsäure bezw. saure Phosphate durch Titration unter Anwendung des Lackmusfarbstoffes als Indikator quantitativ bestimmen lassen.

In der Zeit, welche zwischen meiner ersten und der gegenwärtigen Publikation liegt, sind auf diesem Gebiete auch von anderen Seiten Untersuchungen angestellt und neue Methoden zur Säurebestimmung mitgeteilt worden.

Prior[1]), welcher die von mir zuerst gemachte Beobachtung bestätigt, dafs ein grofser Teil der Gesamtacidität des Bieres auf Rechnung von sauren Phosphaten zu setzen ist, wendet bei der Titration statt des Lackmuspapieres »rotes Phenolphtaleïn« an. Derselbe gab aufserdem eine Methode zur Trennung der flüchtigen und fixen Säuren sowie der sauren Phosphate im Biere an. Ich habe das Verfahren von Prior mit dem meinigen verglichen und werde über die erhaltenen Resultate in Kürze berichten. Nähere Mitteilungen hierüber sollen an einem anderen Orte erfolgen.

Die von mir angegebene Methode wurde von Prior einer Kritik unterzogen und als auf einer falschen Voraussetzung beruhend bezeichnet. Zu diesem Urteil gelangt Prior einmal deshalb, weil er meine Mitteilungen in einigen Punkten nicht in dem Sinne auffafst, den sie nach ihrem Wortlaute haben, und ferner deshalb, weil er es für unmöglich hält, dafs man freie Säure neben primären Phosphaten, oder eine sehr geringe Menge sekundären Phosphates neben einer grofsen Menge primären Phosphates — und umgekehrt — mittels des Lackmusfarbstoffes überhaupt nachweisen kann.

[1]) Ber. über die zehnte Vers. bayer. Vertreter der angew. Chemie, 1891, S. 22. — Bayer. Brauer-Journal I, 469 und II, 362.

Indem ich hinsichtlich der Einzelheiten meines Verfahrens auf die in nachstehender Abhandlung niedergelegten Ausführungen verweise, beschränke ich mich hier darauf, einige Stellen aus der erwähnten Kritik anzuführen, um sie an der Hand meiner, oben citierten, vorläufigen Mitteilung auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Prior gibt zunächst an, dafs eine amphotere Reaktion sich erst dann erkennen lasse, wenn eine gewisse Menge, ca. ein Drittel, des primären Phosphates in sekundäres übergeführt sei und dafs dieses Verhältnis je nach der Empfindlichkeit des Indikators, z. B. Lackmus, etwas schwanke, und fährt dann fort: »Die Nichtberücksichtigung dieser Umstände veranlafste Ott, anzunehmen, Malzwürzen u. s. w. reagierten amphoter. Ott versetzte bekanntlich Würze und Bier solange mit Natronlauge, bis amphotere Reaktion eintrat — d. h. bis blaues Lackmuspapier gerötet und rotes Lackmuspapier blau gefärbt wurde —, in der Meinung, das bis zu diesem Punkte verbrauchte Normalalkali entspreche der Menge der vorhandenen freien Säuren« .....

Hierzu bemerke ich:

1. Nicht von der Empfindlichkeit der Lackmuspapiere hängt es in erster Linie ab, ob und wann man eine amphotere Reaktion nachweisen kann, sondern von der Farbennüance derselben. Ich bereitete meine Papiere selbst und stellte ihre Farbennüance genau fest; Prior dagegen bezog, wie er angibt, die seinigen von einer chemischen Fabrik und sagt von ihnen lediglich, dafs sie sehr »empfindlich« wären. Aus dem von Prior erhaltenen Resultate läfst sich mit Sicherheit schliefsen, dafs sein rotes Lackmuspapier nicht zwiebelrot, sondern violettrot war; die amphotere Reaktion hätte sonst viel früher eintreten müssen. Das von Prior angezogene »Verhältnis« schwankt nämlich nicht blos »etwas«, sondern je nach der Farbennüance der Lackmuspapiere schwankt dasselbe innerhalb sehr weit auseinanderliegender Grenzen.

2. Ich habe nicht »angenommen«, dafs Malzwürzen amphoter reagieren, sondern habe dies als Thatsache erkannt und als solche ausgesprochen.

3. Da die Würze amphoter, das Bier aber sauer reagiert, so habe ich hinsichtlich des Verfahrens der Säurebestimmung zwischen diesen beiden Untersuchungsobjekten einen Unterschied gemacht, was Prior übersieht.

4. Ich versetze das Bier nicht bis zur »amphoteren« Reaktion mit Natronlauge, sondern zunächst bis zur neutralen Reaktion auf dem roten Lackmuspapier und sodann bis zur neutralen Reaktion auf dem blauen Papier. Daraus ergibt sich von selbst, dafs ich die »Meinung« nicht gehegt haben kann, dafs »das bis zur amphoteren Reaktion verbrauchte N.-Alkali der Menge der vorhandenen freien Säuren entspreche.« Wie ich zeigen werde, entspricht vielmehr nicht einmal das bis zur neutralen Reaktion auf dem roten Papier verbrauchte N.-Alkali der Menge der vorhandenen freien Säuren; wohl aber läfst sich letztere durch Rechnung daraus ermitteln.

Baumann[1]) bestimmte die Acidität des Bieres auf gasvolumetrischem Wege. Aus der vorliegenden Mitteilung ist nicht ersichtlich, welcher Art das Lackmuspapier war, mit welchem Baumann das nach seinem Verfahren gewonnene Resultat kontrollierte, weshalb die von ihm konstatierte Übereinstimmung nicht als ausreichender Beweis für die Brauchbarkeit der Methode angesehen werden kann. Auch ist die dem Verfahren zu Grunde liegende Annahme, dafs die saure Reaktion des Bieres nur, oder doch hauptsächlich, durch Milchsäure bedingt wird, durch meine Untersuchungen als irrig erwiesen.

Künftige Versuche müssen lehren, ob die Methode sich zur Bestimmung der Gesamtacidität des

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891. S. 209.

Bieres eignet. »Einfacher« als die Tüpfelmethode dürfte sie wohl kaum genannt werden können, und über die Quantität der im Bier enthaltenen freien Säuren wird sie keinen Aufschlufs zu geben vermögen.

Nachdem im Jahre 1887 von der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie 0,1 ccm N.-Alkali als Grenzzahl für die flüchtige Säure in 100 ccm Bier angenommen war, machten sich später verschiedene Stimmen dahin geltend, dafs ein viel höherer Säuregehalt — entsprechend 0,5 bezw. 1,0 ccm N.-Alkali — noch als zulässig zu erachten sei (vergl. Ekenroth[1]), Bertschinger[2]), Aubry[3]), Stenner[4]) etc.). Ich versuchte einen Beitrag zur Lösung dieser noch offenen Frage zu liefern, sowie auch die andere Frage zu entscheiden, inwieweit die jetzt fast allgemein angewendete Landmann'sche Methode sich zur Bestimmung der flüchtigen Säure eignet, nachdem die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode von Stenner[4]) angefochten worden ist.

Über die Erkennung und quantitative Bestimmung von Neutralisationsmitteln im Biere haben Stenner[4]) und Späth[5]) Versuche mitgeteilt. Das Verfahren von Späth mufs nach den beigefügten Beleg-

---

[1]) Pharm. Ztg. 1891. Durch Bayer. Brauer-Journal 1, 244.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890. S. 668.

[3]) Ber. über die 10 Vers. Bayer. Vertreter d. angew. Chemie, 1892. S. 14—16.

[4]) Inaugural-Dissertation 1892.

[5]) Ber. über die 14. Vers. Bayer. Vertreter d. angew. Chemie, 1895. S. 29.

nalysen als sehr befriedigend bezeichnet werden. Da aber die hierbei vorgeschriebenen Operationen — Einäscherung des Bierextraktes, genaue Bestimmung der an Alkalien gebundene Phosphorsäure u. s. w. — als ziemlich zeitraubend erscheinen, so legte ich mir die Frage vor, ob es nicht möglich wäre, ein rascher ausführbares Verfahren zu finden. Das Ergebnis meiner diesbezüglichen, noch nicht völlig abgeschlossenen Versuche soll hier nur in aller Kürze mitgeteilt werden.

Prof. Beckmann[1]) ermittelt die Acidität des Bieres, sowie einen etwaigen Zusatz von Neutralisationsmitteln durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens.

Straub[2]) hat die Zunahme der Säure während der Gärung studiert und die Bernsteinsäure, sowie die flüchtigen Säuren quantitativ bestimmt.

Fernbach[3]) strebte auf einem anderen Wege als ich die Lösung der Frage an, ob das Malz, resp. ein Malzauszug freie Säure enthält oder nicht.[4])

---

[1]) Forschungsber. Lebensmittel, Hygiene, forens. Chemie Pharmakognosie 1895. 2, 367; durch Chem. Ztg. 1895, Rep. S. 405.

[2]) Ebenda 2, 382; durch Chem. Ztg. 1895. Rep. 405.

[3]) Vortrag. Journ. of the Federated Instit. of Brewing 1896. II. 128. Durch Wochenschr. f. Brauerei 13, 426.

[4]) Nach Vollendung meines Manuskriptes erschien eine Arbeit von H. Johnson über die Säure des Malzes und der Würze. Petit J. du Brasseur 1896. S. 328.

I.

Entfernung der Kohlensäure. Einfluſs der unvollkommenen Entfernung derselben auf das Resultat der Säurebestimmung.

Da die Kohlensäure auf den Lackmusfarbstoff, wie auch auf viele andere als Indikatoren in Anwendung kommende Körper, einen Einfluſs ausübt, so ist es selbstverständlich, daſs man dieselbe vor der Titration mit Normallauge so vollständig als möglich aus der zu untersuchenden Flüssigkeit (Bier, Bierdestillat, Wein u. s. w.) entfernen muſs. Diese Forderung wurde bisher nach meinem Dafürhalten vielfach nicht genügend erfüllt.

Wie sich aus den in der Literatur enthaltenen Angaben und Vorschriften über die Entfernung der Kohlensäure aus Bier schlieſsen läſst, verfährt die Mehrzahl der Analytiker hierbei in folgender Weise:

Das Bier wird filtriert und geschüttelt[1]); sodann bringt man 100 bezw. 50 ccm des Bieres in ein

[1]) König (Nahrungs- und Genuſsmittel 3. Aufl. 2. Bd. S. 875) empfiehlt, hierbei das Kölbchen mit der Wasserluftpumpe zu evakuieren. Bei Wegnahme des Kölbchens kehrt aber natürlich wieder etwas Kohlensäure in das Bier zurück, falls dies nicht etwa durch eine besondere Vorrichtung verhindert wird.

Becherglas oder eine Porzellanschale und erwärmt einige Zeit unter öfterem Umrühren auf ca. 40—50 ° C.

Wie lange dieses Erwärmen geschehen soll, darüber fehlt in den gegebenen Verschriften meistens jegliche Angabe, so dafs es in das Belieben jedes einzelnen gestellt ist, so lange zu erwärmen, als er es für gut findet. Es ist bekannt, dafs manche eine Zeit von 1—2 Minuten für genügend ansehen, andere dagegen eine erheblich längere Zeit, ½ Stunde und länger, für nötig erachten. Alle aber stimmen, wie ich denke, darin überein, dafs sie eine völlige Entfernung der Kohlensäure auf diese Weise nicht für möglich halten. Doch beruhigt man sich wohl gewöhnlich mit dem Gedanken, dafs nur eine sehr geringe Menge Kohlensäure im Bier verbleibe und dafs diese das Resultat der Säurebestimmung nicht merklich beeinflussen könne.

Manche, denen die Temperatur von 40 ° C zu niedrig erscheint, erwärmen auf ca. 70 °, andere bis zum beginnenden Kochen.

Wenn man bedenkt, dafs aus kohlensäurehaltigem Wasser die Kohlensäure nur durch ein mehrere Minuten lang dauerndes Kochen völlig ausgetrieben wird und dafs ihre Austreibung aus dem Biere wahrscheinlich noch schwieriger ist, da man gewissen Stoffen im Biere (z. B. dem von Kjeldahl[1]) darin nachgewiesenen Cholin) die Eigenschaft zuschreibt, Kohlensäure festzuhalten[2]), so ist von vornherein

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen, N. F. 14, 411.

[2]) Vielleicht beteiligen sich auch die vorhandenen Salze daran. Vergl. Setschenow, Absorption der Kohlensäure in Salzlösungen. Zeitschr. f. physik. Chemie 1895. 18, 1.

klar, dafs keine der erwähnten Operationen diese Säure völlig aus dem Biere zu entfernen vermag. Man kann sich ohne Schwierigkeit davon überzeugen, indem man z. B. durch das auf obige Art »entkohlensäuerte« Bier einen kohlensäurefreien Luftstrom leitet und denselben in Kalkwasser treten läfst.

Diesbezügliche Versuche ergaben stets eine mehr oder weniger deutliche Trübung des Kalkwassers.

Ein längeres Kochen des Bieres erscheint — abgesehen von etwaigen sonstigen Veränderungen in demselben — schon deshalb nicht zulässig, weil mit der Kohlensäure auch ein Teil der Essigsäure entweichen würde. Letzteres könnte nur durch Kochen am Rückflufskühler — nach Heckmayer — vermieden werden.

Langer und Schultze[1]) haben so die quantitative Bestimmung der Kohlensäure im Bier vorgenommen. Dieselben geben an, dafs das Bier durch ein 5 Minuten langes Kochen nicht vollständig entkohlensäuert werde, ja dafs sich sogar nach stundenlangem Kochen vorgelegtes Barytwasser noch etwas trübte. Der zuletzt erwähnte Punkt bedarf wohl noch der Aufklärung.

Ich versuchte die Entfernung der Kohlensäure durch einen, von Kohlendioxyd befreiten Luftstrom zu bewirken.

Zunächst wurden diesbezügliche Versuche mit kohlensäurehaltigem Wasser angestellt:

Destilliertes Wasser wurde mit reinem, aus Natriumbikarbonat und Weinsäure dargestelltem und

[1]) Zeitschr. f. d. ges Brauwesen, N. F. 2, 371 u. 388.

gewaschenem, Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt. Sodann wurden je 200 bezw. 100 ccm des Wassers in folgender Weise behandelt:

I. Durch 200 ccm des Wassers, in einer Woulfschen Flasche befindlich, wurde ein ziemlich rascher Luftstrom gesaugt. Zwischen der Flasche und der Wasserluftpumpe war eine Drechselsche Flasche mit Kalkwasser eingeschaltet, die von Zeit zu Zeit durch eine andere ersetzt wurde. Nach 6—7 Minuten trat keine erkennbare Trübung des klaren Kalkwassers mehr ein.

Nun wurden 2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu dem Wasser gefügt und dasselbe mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge titriert.

Bei 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali trat Rotfärbung ein. Es waren also nur noch Spuren von Kohlensäure vorhanden.

II. Durch 100 ccm Wasser wurde 5 Minuten lang ein ziemlich langsamer Luftstrom geleitet. Erforderlich: 1,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali.

III. Durch 100 ccm Wasser 15 Minuten lang ein langsamer Luftstrom. Erforderlich: 1,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali.

IV. Durch 100 ccm Wasser 10 Minuten lang ein mäfsig rascher Luftstrom.[1]) Erforderlich: 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali.

V. Durch 100 ccm Wasser 5 Minuten lang ein sehr rascher Luftstrom. Erforderlich: 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali.

[1]) Mäfsig rasch ist hier ein Luftstrom genannt, bei welchem in der Minute ca. 1 Liter Luft durch die Flüssigkeit streicht.

Ergebnis: Durch einen sehr raschen, kohlensäurefreien Luftstrom kann man das Kohlendioxyd aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 5 Minuten völlig, resp. bis auf eine minimale Menge, entfernen. Bei einem mäfsig raschen Luftstrom sind ca. 10 Minuten dazu erforderlich; bei einem langsamen bedarf es einer erheblich längeren Zeit.

Mittels eines kohlensäurefreien Luftstromes kann man auch Natriumbikarbonat in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise zersetzen, noch besser bei schwachem Erwärmen, wie diesbezügliche Versuche zeigten. Kalkwasser trübte sich im ersten Falle deutlich. Eine sehr starke Trübung trat ein, als die Lösung auf 40—50° C erwärmt wurde; die Kohlensäure-Entwicklung dauerte lange Zeit hindurch an.

Nach den Ergebnissen vorstehender Versuche erscheint die Entfernung der Kohlensäure aus einer Flüssigkeit durch einen Luftstrom nicht so schwierig, wie man z. B. nach Stenner[1]) vermuten möchte, welcher, um aus dem Destillate des im Kohlensäurestrom destillierten Bieres die Kohlensäure zu entfernen, den Luftstrom eine Stunde lang hindurchleitete.

Bei Bier läfst sich das Verfahren — Durchleiten eines Luftstromes — in der Kälte nicht anwenden, weil eine starke Schaumbildung eintritt und der Schaum alsbald das ganze Gefäfs erfüllt und übersteigt. Er-

[1]) Stenner, Über die Veränderungen des Bieres beim Aufbewahren und über die flüchtigen Säuren im Bier. Inaug. Dissertation 1892. S. 23 u. 25.

wärmt man aber das Bier **auf 40—50°** C, so läfst sich ohne Gefahr des Überschäumens ein rascher Luftstrom durchleiten. Bei manchen Bieren genügt auch schon eine etwas niedrigere Temperatur; namentlich habe ich es bei solchen beobachtet, die im Sauerwerden begriffen waren.

Zweckmäfsig erschien mir die Anwendung einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche, in der dann nach der Entfernung der Kohlensäure auch sofort die Titration des Bieres vorgenommen wird. Ihr Inhalt beträgt für 100 ccm Bier ca. 300—400 ccm[1]), für 50 ccm Bier ca. 200 ccm.

Die Flasche wird in folgender Weise armiert: Im mittleren Tubus wird eine gerade oder am oberen Ende etwas gebogene, dickwandige Glasröhre mittelst eines Gummistopfens oder eines kurzen, dickwandigen Gummischlauches luftdicht befestigt, doch so, dafs sie ohne Schwierigkeit auf und ab bewegt werden kann. Dieselbe reicht bis fast auf den Boden der Flasche und ragt soweit hervor, dafs sie bequem mit den Fingern gefafst werden kann. Sie dient zum Eintritt des kohlensäurefreien Luftstromes. Beim späteren Titrieren wird die Röhre soweit empor gezogen, dafs ihr unteres Ende eben noch in die Flüfsigkeit taucht.[2]) — Der eine seitliche Tubulus dient zur Befestigung einer kurzen, rechtwinkelig gebogenen Glasröhre (oder einer im spitzen Winkel gebogenen Kugelröhre), die beim Durchsaugen der Luft mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wird.[3])

---

[1]) Für andere Flüssigkeiten kann ihr Inhalt kleiner sein.

[2]) Wenn man indes auch das Emporziehen der Röhre unterläfst, so wird dadurch, wie ich mich überzeugt habe, doch kein merklicher Fehler hervorgerufen, da sich der Inhalt der Röhre beim öfteren Umschwenken der Flasche während des Titrierens genügend mit dem Inhalt der letzteren vermischt.

[3]) Später, beim Titrieren, kann diese Röhre durch einen Gummistopfen ersetzt werden.

Der dritte Tubulus kann zunächst durch einen Gummistopfen verschlossen werden. Er dient beim Erwärmen des Bieres zur Einführung des Thermometers — bei einiger Übung erscheint dieselbe jedoch nicht nötig — und später bei der Titration zur Aufnahme des Glasstabes. Derselbe steckt mit seinem oberen Teile in einem Gummistopfen oder einem kurzen dickwandigen Gummischlauche.

Der so vorgerichtete Apparat soll einem doppelten Zwecke dienen; er soll es ermöglichen:

1. die Kohlensäure aus dem Biere oder einer anderen Flüssigkeit vollständig zu entfernen, und
2. die Titration in einem möglichst kohlensäurefreien Raum vorzunehmen.

Da nämlich die Flasche nur bei jedesmaliger Zugabe von N.-Alkali, bezw. bei der Herausnahme eines Tropfens Bier mit dem Glasstab für einen Augenblick geöffnet wird, so ist die Kohlensäure der Luft nach Möglichkeit ausgeschlossen.

Der zweite Punkt (s. oben) ist für technische Bieranalysen nicht von Belang, dagegen wohl für genaue Säurebestimmungen im Bier, noch mehr aber bei Titrationen farbloser Flüssigkeiten, bei welchen Phenolphtaleïn als Indikator angewendet wird[1]), z. B. bei der Titration von Bier-Destillaten behufs Bestimmung der flüchtigen Säure.

Die Empfindlichkeit des Phenolphtaleïns gegen Kohlensäure ist bekannt, ebenso die des Lackmusfarbstoffes. Nach den Ergebnissen zahlreicher Versuche über die Bestimmung der flüchtigen

[1]) Hier ist natürlich der Glasstab unnötig, und es kann der betreffende Tubulus mit einem Gummistopfen verschlossen oder auch eine nur zweifach tubulierte Flasche angewendet werden.

Säure im Bier ist es mir nicht zweifelhaft, dafs die auffallend hohen Resultate, welche von manchen Analytikern für den Essigsäuregehalt normaler Biere erhalten wurden, mehr oder weniger auf die mangelhafte Entfernung der Kohlensäure aus den Destillaten, bezw. auch auf den mangelhaften Ausschlufs der Luftkohlensäure bei der Titration, zurückzuführen sind.

Die Arbeit von Ekenroth[1]) war mir bis jetzt im Orginal nicht zugänglich; dagegen geht z. B. aus den Mitteilungen von Stenner[2]) »über die flüchtigen Säuren im Bier«, S. 20 u. 25, deutlich hervor, dafs das Destillat von Bier nur dann von der Kohlensäure befreit wurde, wenn die Destillation im Kohlensäurestrom[3]) vorgenommen worden war. Es gelangt nun aber mit dem Alkohol und der Essigsäure stets auch Kohlensäure in das Destillat, und deren Einflufs auf das Resultat der Titration ist ein ganz erheblicher, wie z. B. folgender Versuch lehrt.

Versuch.

a) 50 ccm filtriertes und geschütteltes Bier wurden nach Landmann im Wasserdampfstrom destilliert; die Destillate — je 100 ccm — wurden getrennt aufgefangen und unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ N.-Alkali titriert.

---

[1]) Pharm. Ztg. 1891.

[2]) Inaug.-Dissertation 1892.

[3]) Stenner empfiehlt nämlich zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Biere, letzteres nach Zusatz von Phosphorsäure im Kohlensäurestrom zu destillieren.

b) 50 ccm desselben Bieres wurden ebenso destilliert, aus den Destillaten wurde aber die Kohlensäure durch einen kohlensäurefreien Luftstrom entfernt und sodann auch während der Titration die Kohlensäure der Luft möglichst fern gehalten.

Es waren folgende Quantitäten $^1/_{10}$ N.-Alkali nötig:

	a.	b.
1. Destillat	1,50 ccm	0,80 ccm
2. »	0,60 »	0,42 »
3. »	0,35 »	0,25 »
4. »	0,25 »	0,13 »
5. »	0,20 »	0,07 »
Summa	2,90 ccm	1,68 ccm

Ergebnis: Die Titration der Bierdestillate ohne vorausgehende Entfernung der Kohlensäure ergibt ein viel zu hohes Resultat.

Die Entfernung der Kohlensäure aus dem Bier wird zweckmäfsig in folgender Weise vorgenommen.

Das Bier wird unter den geeigneten Vorsichtsmafsregeln filtriert und geschüttelt; sodann bringt man 100, bezw. 50 ccm, bei 17,5° C[1]) abgemefsen, in die Woulf'sche Flasche, stellt dieselbe, etwa zur Hälfte, in ein Wasserbad von ca. 48—50° C[2]) und reguliert die Flamme so, dafs die Temperatur des Bades nicht unter 43—45° sinkt. Nach 5 bis 10 Minuten ist das Bier auf 40° oder etwas darüber

[1]) Früher wurde gemäfs den »Vereinbarungen« von 1883 die Temperatur von 15° C eingehalten.

[2]) Ein Zerspringen der Flasche ist bei dieser Temperatur nicht zu befürchten, namentlich bei vorsichtigem Einstellen.

erwärmt; nun wird, während die Flasche im Bade verbleibt, die Verbindung einerseits mit der Wasserluftpumpe, anderseits mit der Natronkalkröhre hergestellt. Zweckmäfsig, jedoch nicht notwendig, ist es, zwischen letztere und die Woulf'sche Flasche eine Waschflasche mit Wasser einzuschalten. Die Wasserstrahlpumpe wird nunmehr vorsichtig in Thätigkeit gesetzt und, falls das Bier nicht mehr stark schäumt, ein rascher Luftstrom 10—12 Minuten lang hindurchgesaugt.

Man kann dann sicher sein, dafs die Kohlensäure völlig, oder doch bis auf minimale Mengen, entfernt ist. Kalkwasser z. B. trübt sich nicht mehr, und bei der Titration erhält man dieselben Resultate wie nach längerem Durchleiten der Luft.

Nachdem die Verbindungen gelöst sind und die Flasche aus dem Wasserbad genommen wurde, ersetzt man die rechtwinkelig gebogene Glasröhre durch einen Gummistopfen, zieht die mittlere Röhre etwas in die Höhe[1]) und schreitet zur Titration. Hierbei wird der Gummistopfen von Zeit zu Zeit gelüftet, etwas Kalilauge einfliefsen gelassen, die Flasche einigemal leicht umgeschwenkt, bezw. gegen den Stopfen zu geneigt, und sodann mit dem Glasstab ein Tropfen des Bieres auf das Lackmuspapier gebracht.

Die anfängliche Befürchtung, dafs beim Durchleiten der Luft bei 40° möglicherweise eine merkliche Menge Essigsäure aus dem Biere fortgeführt werden möchte, erwies sich als unbegründet.

1) Die Unterlassung dieser Vorsichtsmafsregel verursacht keinen merklichen Fehler, wie schon erwähnt wurde.

Versuche.

A) Es wurde zwischen die Woulf'sche Flasche und die Wasserluftpumpe ein kalt gehaltenes leeres Gefäfs (eine Drechsel'sche Flasche) eingeschaltet. Das in dieser Vorlage und in der rechtwinkelig gebogenen Glasröhre kondensierte Wasser reagierte zwar sauer, allein bei der Titration desselben mit $^1/_{10}$ N.-Alkali und Phenolphtaleïn zeigte sich, dafs nur eine minimale Quantität Säure darin enthalten war. Ein Tropfen der Lauge bewirkte bereits eine starke Rotfärbung.

B) 100 ccm Wasser wurden mit 1 ccm sehr verdünnter Essigsäure versetzt, durch einen Luftstrom etwa vorhandene Kohlensäure entfernt und die Flüssigkeit unter Zusatz von Phenolphtaleïn titriert. Sie erforderte 5,7 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge.

Nun wurden 5,7 ccm $^1/_{10}$ N-Schwefelsäure zugesetzt, und eine Stunde lang ein rascher Luftstrom durchgeleitet.

Die abermalige Titration ergab 5,65 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge.

C) 100 ccm Wasser und 5 ccm sehr verdünnter Essigsäure — entsprechend 2,85 ccm N.-Kalilauge — wurden auf 40—45° erwärmt, und eine Stunde lang ein rascher Luftstrom durchgesaugt unter Einschaltung einer abgekühlten Vorlage.

Die Titration nach dem Durchleiten der Luft ergab: 2,83 ccm N.-Kalilauge.

Die Titration der in der Vorlage kondensierten geringen Flüssigkeitsmenge, die sauer reagierte, ergab 0,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge = 0,03 ccm N-Alkali.

Ergebnis. Von der in ganz verdünnter Lösung vorhandenen Essigsäure wird durch den Luftstrom sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 40° C nur eine minimale Menge fortgeführt, so dafs dadurch kein merklicher Einflufs auf das Resultat der Titration des Bieres ausgeübt wird.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der bekannten Thatsache, dafs es nur schwierig gelingt, aus einer essigsäurehaltigen Flüssigkeit durch Destillation die Essigsäure völlig zu entfernen. (Vergl. hierüber auch Abschnitt VII.)

Stenner[1]) hat ebenfalls gefunden, dafs Essigsäure aus sehr verdünnter Lösung durch einen Luftstrom nicht fortgeführt wird.

Die im vorausgehenden beschriebene Art der Entkohlensäuerung wandte ich bei allen Flüssigkeiten: Bier, Bierdestillaten, Würze, Wein, Wasser[2]) etc. an, ehe ich eine Titration vornahm. Versuchsweise wurde aber auch nach den üblichen Methoden, ohne Durchleiten eines Luftstromes, verfahren.

Im nachstehenden seien einige Versuche mitgeteilt, die u. a. den Einflufs zeigen sollen, welcher

---

[1]) Inaug.-Dissertation 1892, S. 26.

[2]) Bei Wasser, Destillaten u. dgl. wurde nicht erwärmt.

auf das Ergebnis der Säurebestimmung im Bier ausgeübt wird, je nachdem man die Kohlensäure mehr oder weniger unvollständig entfernt hat oder aber vollständig mittels eines Luftstromes.

Versuche.

Aus je 100 ccm Bier, nach dem Filtrieren und Schütteln bei 15° abgemessen, wurde die Kohlensäure entfernt:

a) durch längeres, kräftiges Schütteln bei circa 15° C;

b) durch Erwärmen auf 40 bezw. 50° C, drei bis fünf Minuten lang unter öfterem Umrühren;

c) durch Erhitzen auf 90° bezw. bis zum beginnenden Kochen in einer Porzellanschale unter wiederholtem Umrühren. Die betreffende Temperatur wurde einige Minuten beibehalten;

d) durch 10—15 Minuten langes Durchleiten eines raschen Luftstromes bei 40—45° C.

Sodann wurde jedesmal sofort die Titration vorgenommen, wobei violettrotes, violettblaues und blaues Lackmuspapier — vergl. S. 37 Anm. 1 — als Indikatoren zur Anwendung kamen.

Über die Erkennung des Neutralpunktes auf jedem Papier wird später das Nötige gesagt werden.

Tabelle I.

100 ccm Bier	Temperatur in ° C.	ccm N.-Alkali		
		violett-rot	violett-blau	blau
I. Lagerbier	15	1,10	2,50	2,95
	40	0,95	2,20	2,55
	90	0,80	1,80	2,10
	Luftstrom	0,75	1,70	2,00
II. Lagerbier	15	1,00	2,20	2,60
	40	0,90	2,00	2,30
	90	0,80	1,70	1,95
	Luftstrom	0,70	1,65	1,85
III. Lagerbier	15	1,10	2,90	3,20
	40	0,95	2,40	2,70
	beginnend. Kochen	0,85	1,95	2,30
	Luftstrom	0,80	1,90	2,20
IV. Lagerbier	40	0,95	2,40	2,80
	50	0,90	2,30	2,70
	beginnend. Kochen	0,80	1,90	2,25
	Luftstrom	—	—	—
V. Lagerbier	40	0,85	2,40	2,80
	beginnend. Kochen	0,75	1,90	2,20
	Luftstrom	0,70	1,80	2,10

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich folgendes:

1. Man erhält bei der Säurebestimmung im Bier sehr verschiedene Resultate, je nachdem dasselbe vor der Titration durch Schütteln, durch Erwärmen auf 40° C. bezw. auf eine höhere Temperatur oder durch einen Luftstrom von der Kohlensäure befreit wurde. Die niedrigsten

Zahlen erhält man bei Anwendung des Luftstromes, also ist hier die Kohlensäure am vollständigsten entfernt worden. Nahezu dieselben Resultate ergeben sich, wenn man das Bier bis zum beginnenden Kochen erhitzt hatte, während nach dem am meisten üblichen Verfahren — Erwärmen auf 40—50° C. — erheblich höhere Zahlen zum Vorschein kommen. Die Kohlensäure, welche nach letzterem Verfahren noch im Bier verbleibt, übt demnach einen Einfluſs aus, der bisher vielfach unterschätzt wurde. Ihre Menge beträgt noch ziemlich viel, wovon man sich auch leicht überzeugen kann, indem man das Bier von 40° bis zum beginnenden Sieden erhitzt; es treibt dabei eine mehr oder weniger starke Kohlensäure-Entwickelung ein, und vorgelegtes Kalkwasser wird stark getrübt.

Das übliche Erwärmen des Bieres auf 40° C. liefert also bei der Säurebestimmung ein zu hohes Resultat.

2. Bei Anwendung von violettrotem Lackmuspapier ist der Fehler, welchen die noch vorhandene Kohlensäure verursacht, verhältnismäſsig gering, bei violettblauem Papier ist er dagegen erheblich gröſser und noch etwas gröſser bei ganz blauem Papier.

Daſs diese Differenzen nur (oder wenigstens fast nur) dem Einfluſs der Kohlensäure zuzuschreiben sind, geht daraus hervor, daſs beim Durchleiten eines Luftstromes niedrigere Zahlen erhalten werden als beim Erhitzen bis zum beginnenden Kochen.

3. Die Ergebnisse der Säurebestimmung nach vorausgehender gleicher Behandlung der Biere, also z. B. bei einer und derselben Temperatur, hängen ganz wesentlich von der Farbe des Lackmuspapieres ab und sind sehr verschieden, je nachdem man als Indikator rotes, rotviolettes, blauviolettes, oder blaues Lackmuspapier anwendet.

4. Die Differenz zwischen den mit violettrotem und violettblauem Papier erhaltenen Zahlen ist ebenso grofs oder gröfser als die mit ersterem Papier gewonnene Zahl, d. h. man braucht beim Titrieren bis zum Neutralpunkt auf dem violettblauem Papier mindestens doppelt so viel N.-Alkali als bis zum Neutralpunkt auf dem violettroten.[1])

Noch gröfser wird die Differenz, wenn man ganz rotes und blaues Papier als Indikatoren benützt.

5. Bei mangelhafter Entfernung der Kohlensäure ist diese Differenz gröfser als bei vollständiger Entfernung derselben; aber auch im letzteren Falle ist

---

[1]) »Violettrot« nenne ich ein Papier, das für sich betrachtet völlig rot erscheint, neben einem zwiebelroten aber einen Stich ins Violette zeigt. Es kann auf demselben nicht blofs eine alkalische, sondern auch eine saure Reaktion sehr deutlich wahrgenommen werden. Ebenso erscheint das »violettblaue« Papier für sich betrachtet blau, neben einem völlig blauen aber violett und läfst nicht blofs eine saure, sondern auch eine alkalische Reaktion sehr deutlich erkennen. — Ich mache auf den Unterschied aufmerksam zwischen »violettrot« und »rotviolett«, ebenso zwischen »violettblau« und »blauviolett«. Vergl. auch S. 71.

sie sehr erheblich und es mufs ihre Ursache anderweitig gesucht werden.

6. Dafs so grofse Differenzen nicht etwa in der — bislang so sehr betonten — verschiedenen »Empfindlichkeit« der Lackmuspapiere ihren Grund haben können, ist an sich klar, wird aber noch dadurch bestätigt, dafs sich bei der diesbezüglichen Prüfung, die ich vornahm, das violettrote und violettblaue Papier gegen Wasser, das mit äufserst wenig Säure (N.-Schwefelsäure) angesäuert worden war, gleich verhielten, also die gleiche Empfindlichkeit zeigten.

50 ccm kohlensäurefreies Wasser, mit 2 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure (= 0,1 ccm) versetzt, zeigte auf beiden Papieren eine deutliche saure Reaktion.

Der erste Tropfen diente zur Neutralisation des sehr schwach alkalisch reagierenden Wassers. Diese Reaktion wird bekanntlich durch das Glas verursacht.

Das ganz blaue Papier war natürlich etwas weniger empfindlich, doch genügte der Zusatz eines einzigen weiteren Tropfens $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure, um auch hier eine deutlich saure Reaktion hervorzurufen.

Wenn man angesichts obiger Zahlen (S. 35) von der »Empfindlichkeit« sprechen wollte, so müfste man — entgegen der üblichen Anschauung — gerade das violette Papier als »unempfindlich«, das blaue aber als »empfindlich« bezeichnen, da letzteres bei der Titration des kohlensäurefreien Bieres noch eine saure Reaktion anzeigt, wo ersteres dies nicht mehr thut.

7. Die »Gesamtacidität« des Bieres läfst sich mit violettem Lackmuspapier nicht

ermitteln[1]), denn wenn auf einem solchen Papier die neutrale Reaktion erreicht ist, so sind die sauer reagierenden Bestandteile des Bieres erst zum Teil neutralisiert.

8. Die in der Literatur verzeichneten — mit »violettem« Papier erhaltenen — Zahlen für die Acidität der verschiedenen Biere sind nur schlecht (bezw. gar nicht) miteinander vergleichbar, da seitens der Analytiker Lackmuspapiere von verschiedener Farbennüance angewendet wurden und da die Farbennüance häufig gar nicht, niemals aber genau angegeben ist. Zwischen Rot und Blau gibt es ja zahlreiche — um nicht zu sagen unzählige — Zwischenstufen, und jede derselben liefert bei der Säurebestimmung im Bier ein anderes Resultat, wie aus den S. 35 angeführten Beispielen deutlich hervorgeht. Der Ausdruck »violettes« Lackmuspapier ist demnach für den vorliegenden Zweck allzu unbestimmt.

9. Von den oben (S. 35) angeführten Bieren erreichte keines auch nur entfernt die bisher angenommene Grenzzahl — 3 ccm N.-Alkali pro 100 g Bier — wenn die Titration nach vollständiger Entfernung der Kohlensäure mit einem »violetten« Lackmuspapier als Indikator vorgenommen wurde. Selbst die mit blauem Papier erhaltenen Zahlen blieben hinter dieser Grenzzahl

---

[1]) Ähnliches gilt für alle Flüssigkeiten, welche saure Phosphate enthalten, wie Wein, Würze etc. — Damit soll indes nicht gesagt sein, daſs man nicht doch für gewisse Zwecke und unter bestimmten Bedingungen ein violettes Papier gebrauchen kann.

erheblich zurück. Es wird daher zu erwägen sein, ob und inwieweit diese Grenzzahl für die Zukunft beibehalten werden kann. (Vergl. Abschnitt VI C und D.)

II.

Amphotere Reaktion des Bieres während der Titration mit Normalalkali und Ursache derselben.

Quantitative Bestimmung von Phosphorsäure bezw. Alkaliphosphaten, sowie von freier Säure neben Phosphaten auf titrimetrischem Wege mit Lackmuspapier als Indikator.

Wie aus den mitgeteilten Beispielen hervorgeht, differieren die Resultate der Säurebestimmung im entkohlensäuerten Biere ganz erheblich, je nachdem das als Indikator dienende Lackmuspapier violettrot oder violettblau ist. Wendet man ganz rotes und ganz blaues Papier an, so ist die Differenz noch gröfser.

Wenn dem Biere soviel N.-Alkali zugesetzt wurde, dafs es auf einem roten Papier neutrale Reaktion zeigt, so reagiert es auf einem violetten und blauen Papier noch stark sauer. Bei weiterem Zusatz von N.-Alkali tritt auf dem roten Papier eine immer stärker werdende alkalische Reaktion ein, während die saure Reaktion zunächst auf dem violetten und später auf dem blauen Papier ganz allmählich abnimmt, bis sie zuletzt auf dem blauen verschwindet, indes sich auf dem violetten bereits eine stark alkalische Reaktion bemerkbar macht.

Ein wirkliches Neutralisieren des Bieres ist also ein Ding der Unmöglichkeit, und durch ein langes Stadium hindurch ist eine amphotere Reaktion wahrzunehmen.

Die von mir bereits im Jahre 1883 gemachte Beobachtung[1]) dieser Thatsache liefs mich vermuten, dafs aufser den bisher im Biere nachgewiesenen bezw. angenommenen Säuren (Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure etc.) auch noch solche Körper vorhanden sein müssen, welches dieses eigentümliche Verhalten des Bieres bei der Titration verursachen.

Es ist zwar bekannt, dafs die Alkalisalze der Essigsäure und Bernsteinsäure nicht neutral, sondern etwas alkalisch reagieren; allein dieser Umstand konnte nur eine kleine Differenz zwischen den Neutralpunkten auf dem roten und blauen Lackmuspapier veranlassen. Ich habe dieselbe durch weiter unten mitzuteilende Versuche bestimmt.

Die Alkalisalze der Milchsäure reagieren völlig oder vielmehr fast völlig neutral. Die Milchsäure konnte also noch weniger als die beiden oben genannten Säuren die Ursache der erwähnten Erscheinung sein. Auch andere, vielleicht noch unbekannte, organische Verbindungen (z. B. Amide, bezw. Amidosäuren) konnte ich nicht wohl als Ursache einer so erheblichen Differenz ansprechen, obgleich sich solche, wie ich später fand, daran zu beteiligen scheinen. Es mufsten daher die

[1]) vergl. die vorläufige Mitteilung über den Säuregehalt von Bier etc. und die Bestimmung desselben. Z. f. d. ges. Brauwesen 1884. 7, 321. — Zeitschr. f. anal. Chemie, 24, 132.

unorganischen Bestandteile des Bieres ins Auge gefafst werden.

Der Aschengehalt der deutschen und österreichischen Lagerbiere schwankt nach den zahlreichen in König's »Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel« aufgeführten Analysen zwischen 0,17 und 0,30 %. Nur selten kommt ein höherer oder niedrigerer Aschengehalt vor.

Der Aschengehalt von Schenkbieren schwankt zwischen 0,12 bis 0,30 %, liegt aber in der Regel zwischen 0,14 und 0,25 %.

Die mittlere Zusammensetzung der Bierasche ist nach Thausing's (»Theorie und Praxis der Malzbereitung u. Bierfabrikation« 1877) Angabe[1]) folgende:

Kali . . .	34,1 %	Phosphorsäure	32,1 %
Natron . .	8,5 »	Schwefelsäure	3,1 »
Kalk . . .	2,9 »	Kieselsäure .	9,7 »
Magnesia .	6,3 »	Chlor . . .	3,0 »

Als Hauptbestandteile der Bierasche erscheinen Kali und Phosphorsäure. Von Basen sind aufserdem noch Natron, Magnesia und etwas Kalk vorhanden.

Im Biere sind demnach Phosphate enthalten — wenn auch nicht alle Phosphorsäure der Asche auf Rechnung derselben gesetzt werden darf, sondern ein Teil derselben von organischen Verbindungen stammt. Unter den Phosphaten steht das Kaliumphosphat oben an.

---

[1]) Sieh auch Lintner, Lehrbuch der Bierbrauerei 1878, S. 561.

Da das Bier stark sauer reagiert, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dafs es primäre Phosphate enthält.

Bei der Titration mit N.-Alkali werden die primären Phosphate in sekundäre übergeführt, z. B. $KH_2PO_4 + KOH = K_2HPO_4 + H_2O$.

Während das primäre Kaliumphosphat auf Lackmuspapier ausgesprochen sauer reagiert, zeigt das sekundäre Phosphat, wie bekannt, eine alkalische Reaktion.

Wenn man zu einer Lösung von primärem Kaliumphosphat N.-Alkali fügt, so mufs schon nach dem Zusatz des ersten Tropfens der Lauge neben der vorhandenen sauren eine alkalische Reaktion eintreten — gleichviel ob wir ein Mittel haben, dieselbe nachzuweisen oder nicht. Die Lösung mufs amphoter reagieren, und diese amphotere Reaktion mufs theoretisch so lange dauern, bis nahezu alles primäre Phosphat in sekundäres übergeführt ist. Die saure Reaktion mufs während des Zusatzes der N.-Lauge immer schwächer, die alkalische dagegen immer stärker werden, bis endlich nur letztere allein vorhanden ist. Der Versuch unter Anwendung von rotem und blauem Lackmuspapier bestätigt dies bekanntlich, doch gelingt es nicht vollständig, den Prozefs bis an seine beiden bezeichneten Grenzen zu verfolgen.

Ich habe versucht, durch Bereitung eines möglichst roten (zwiebelroten) und eines möglichst blauen, aber doch noch empfindlichen, Lackmuspapieres den beiden Grenzen möglichst nahe zu kommen.

Aufserdem mufs sich auch für jeden beliebigen dazwischen liegenden Punkt ein Lackmuspapier herstellen lassen, auf welchem die Flüssigkeit eben neutral reagiert, und die Farbennüance des betreffenden Papiers mufs sich durch eine bestimmte Zahl ausdrücken lassen, so dafs man jederzeit im stande ist, dieselbe zu kontrollieren. Das ist diejenige Zahl, welche angibt, in welchem Verhältnis primäres und sekundäres Kaliumphosphat in einer Lösung beider Salze vorhanden sind, oder mit anderen Worten: Es ist die Zahl, die angibt, welcher Bruchteil von dem ursprünglich in einer Flüssigkeit vorhandenen primären Phosphate durch den Zusatz von N.-Alkali in sekundäres Phosphat umgewandelt ist, wenn die Flüssigkeit auf dem betreffenden Papiere gerade neutral reagiert.

Beispiel. In einer Lösung seien 1,3583 g Monokaliumphosphat, entsprechend 0,7086 g Phosphorsäure (P_2O_5), enthalten.

Theoretisch sind zur Überführung desselben in Dikaliumphosphat 10,0 ccm N.-Alkali erforderlich.

Reagiert nun etwa die Flüssigkeit auf einem als Indikator dienenden blauvioletten Lackmuspapier neutral, wenn 6,3 ccm N.-Alkali zugesetzt wurden, so sind $\frac{6{,}3 \cdot 100}{10} = 63\,\%$ des Monokaliumphosphates in Dikaliumphosphat umgewandelt.

Die Farbennüance dieses Papieres ist also durch die Zahl 63 genau ausgedrückt

Auf einem rotvioletten Papier wird aber die neutrale Reaktion schon früher eintreten müssen.

Tritt sie beispielsweise nach dem Zusatz von 2,9 ccm N.-Alkali ein, so ist die Farbennüance des betreffenden Papieres durch die Zahl 29 auszudrücken.

Die auf solche Weise für Lackmuspapiere von verschiedener Farbennüance erhaltenen Zahlen will ich im folgenden der Kürze halber die »Neutralzahlen« dieser Papiere nennen.

Je mehr die Farbe eines Lackmuspapieres sich der zwiebelroten Farbe nähert, um so kleiner ist seine Neutralzahl, je näher dagegen die Farbe des Papieres der rein blauen Farbe steht, desto gröfser ist seine Neutralzahl. Für ein völlig zwiebelrotes Papier heifst die Neutralzahl 0, für ein völlig blaues 100.[1]) Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Neutralzahlen, z. B. 29 und 30, lassen sich selbstverständlich auch noch Bruchteile denken bezw. finden.

Über die Genauigkeit, mit welcher sich bei der Titration einer Phosphate enthaltenden Flüssigkeit der Neutralpunkt auf einem Papiere feststellen läfst, sowie darüber, ob und inwieweit sich etwa die Neutralzahl für ein und dasselbe Papier mit der Konzentration der Flüssigkeit ändert, werde ich später berichten.

Lackmuspapiere mit genau festgestellter Neutralzahl müssen einer mehrfachen Anwendung fähig sein:

---

[1]) In dem letzteren ist alle Azolitminsäure an Kali gebunden, in dem ersteren ist sie völlig frei vorhanden. — Der übliche Ausdruck »neutral« für ein violettes Lackmuspapier ist demnach streng genommen unrichtig; derselbe würde vielmehr dem blauen Lackmusfarbstoff zukommen.

A. In der Lösung eines primären Alkaliphosphates, deren Gehalt an Phosphat unbekannt ist, mufs es möglich sein, denselben durch Titration mit N.-Alkali unter Anwendung eines solchen Papieres zu finden. Es geht dies aus dem oben angeführten Beispiel unmittelbar hervor.

B. In einer Lösung von freier Phosphorsäure wird sich desgleichen bei Anwendung solcher Papiere die Quantität dieser Säure ermitteln lassen. Vergl. Abschnitt IV.

C. In einer Lösung, welche primäres und sekundäres Alkaliphosphat in unbekanntem Verhältnis enthält, mufs es möglich sein, das Verhältnis der beiden Salze mit Hilfe solcher Lackmuspapiere zu bestimmen.

Man betupft verschiedene Papiere von bekannter Neutralzahl mit der Lösung und beobachtet, auf welchem Papier die Flüssigkeit neutral reagiert.

Ist es z. B. ein Papier mit der Neutralzahl 35, so weifs man, dafs in der Lösung 35 % Phosphorsäure in Form des sekundären Salzes, 65 % Phosphorsäure aber in Form des primären Salzes vorhanden sein müssen.

Steht das betreffende Papier nicht zur Verfügung, so kann man in der Weise verfahren, dafs man zwei Papiere anwendet, von welchen das eine (a) die alkalische, das andere (b) die saure Reaktion der Flüssigkeit anzeigt. Man mifst zwei gleiche Volume der Lösung ab und versetzt die eine Portion so lange mit Normalschwefelsäure, bis sie auf Papier a neutral reagiert, die andere dagegen mit soviel N.-Alkali, bis sie auf Papier b neutrale Reaktion zeigt. Durch

Rechnung findet man alsdann die Neutralzahl desjenigen Papieres, auf welchem die ursprüngliche Lösung neutral reagieren mufs.

Beispiel. Sind die Neutralzahlen der angewandten Papiere 33 und 57, und braucht man 6 ccm N.-Schwefelsäure bis zum Neutralpunkt auf a und 2 ccm N.-Alkali bis zum Neutralpunkt auf b, so liegt die Neutralzahl für die ursprüngliche Lösung näher bei 57 als bei 33, und zwar ist sie:

$$33 + (57 - 33) \cdot \frac{6}{8} = 33 + 18 = \mathbf{51}$$

d. h. in der Lösung sind 51 % Phosphorsäure als sekundäres und 49 % als primäres Phosphat enthalten.

D. Enthält eine Flüssigkeit eine freie Säure (z. B. Milchsäure) neben Monokaliumphosphat, so läfst sich durch Titration unter Anwendung zweier verschiedener Papiere von bekannter Neutralzahl sowohl die Quantität des Kaliumphosphates als auch die Gegenwart und Menge der freien Säure finden.

Man ermittelt nacheinander durch allmählichen Zusatz von N.-Alkali die Neutralpunkte auf beiden Papieren, d. h., man versetzt die Lösung zunächst mit soviel Alkali, bis sie auf dem roten (bezw. rotvioletten) Papier neutral reagiert, sodann noch mit soviel, bis sie auf dem blauen (bezw. blauvioletten) neutrale Reaktion zeigt.

Die Differenz zwischen den verbrauchten Quantitäten N.-Alkali gibt Aufschlufs über die Menge des vorhandenen Monokaliumphosphates.

Ein Vergleich dieser Differenz aber mit der für das erste Papier verbrauchten Alkalimenge gibt darüber Aufschlufs, ob und wieviel freie Säure in der Flüssigkeit enthalten ist.

Beispiel. In einer Lösung wurden bei der Titration gebraucht:

a) für rotviolettes Papier mit der Neutralzahl 29 : **3,7** ccm N.-Alkali;

b) für blauviolettes Papier mit der Neutralzahl 63 : **7,1** ccm N.-Akali.

Die Differenz beträgt

$$7{,}1 - 3{,}7 = \mathbf{3{,}4} \text{ ccm N.-Alkali.}$$

Diese Differenz entspricht 0,7086 g Phosphorsäure (P_2O_5) oder 1,3583 g Monokaliumphosphat, wie aus dem Seite 44 angeführten Beispiele zu ersehen ist.

Wenn nun in der Lösung nur Monokaliumphosphat enthalten gewesen wäre, so würden für das rotviolette Papier 2,9 ccm N.-Alkali nötig gewesen sein.

Es sind aber dafür 3,7 ccm N.-Alkali verbraucht worden; also mufs auch freie Säure vorhanden gewesen sein, und zwar soviel, als

$$3{,}7 - 2{,}9 = \mathbf{0{,}8 \text{ ccm N.-Alkali}}$$

entspricht.

E. In einer Lösung, welche eine bekannte (z. B. nach der Molybdänmethode bestimmte) Menge Phosphorsäure als primäres Phosphat und daneben eine unbekannte Menge freie Säure, z. B. Milchsäure, enthält, kann man mit Hilfe eines

einzigen Papieres von bekannter Neutralzahl die Quantität der freien Säure ermitteln.

Wendet man z. B. das rotviolette Papier 29 an, so erhält man den Neutralpunkt auf demselben, wenn

a) die vorhandene freie Säure neutralisiert ist und
b) 29 % des vorhandenen primären Phosphates in sekundäres Phosphat umgewandelt sind.

Beispiel. Es werden bei der Titration einer Lösung, welche 0,9077 g Phosphorsäure (P_2O_5) in Form von Monokaliumphosphat (= 1,740 g) und eine unbekannte Quantität freie Säure enthält, bis zur neutralen Reaktion auf dem rotvioletten Papier (N.Z. 29), 4,8 ccm N.-Alkali gebraucht.

Da auf diesem Papiere 2,9 ccm N.-Alkali 1,3583 g Monokaliumphosphat oder 0,7086 g Phosphorsäure (P_5O_5) entsprechen (vergl. S. 44—45), so sind:

$$\frac{1{,}740 \cdot 29}{1{,}3583} = \frac{5046}{13583} = 3{,}71 \text{ ccm N.-Alkali}$$

für das vorhandene primäre Phosphat nötig, damit auf dem Papier mit der Neutralzahl 29 der Neutralpunkt erreicht ist.

Und ferner sind 4,8 — 3,71 = **1,09** ccm N.-Alkali für freie Säure verbraucht worden.

Die Quantität der vorhandenen freien Säure entspricht also 1,09 ccm N.-Alkali.

Besser noch als ein violettrotes Papier eignet sich ein völlig rotes[1]) zum Nachweis freier Säure neben Monokaliumphosphat. Versetzt man nämlich die Lösung dieses Salzes bei Abwesenheit freier Säure mit einer ganz

[1]) Zwiebelrotes geleimtes Papier habe ich für diesen Zweck geeigneter befunden als ebenso gefärbtes Filtrierpapier.

geringen Menge N.-Alkali, so tritt auf dem zwiebelroten Papier eine erkennbare Veränderung ein, die bei Gegenwart von freier Säure nicht, sondern erst bei Zusatz von mehr N.-Alkali sich geltend macht, dann nämlich, wenn alle freie Säure neutralisiert ist und noch um ein ganz Geringes mehr N.-Alkali zugesetzt wurde.

Auch auf einem zwiebelrot erscheinenden Papier läfst sich bei genauer Beobachtung aufser einer alkalischen auch eine neutrale und sogar eine saure Reaktion wahrnehmen, wenn dessen Neutralzahl nicht 0, sondern mindestens ca. 5 ist.

Anmerkung. Falls die vorhandene Säure ein alkalisch reagierendes Alkalisalz liefern sollte, wie z. B. Essigsäure, so würde dadurch ein kleiner Fehler entstehen; seine Gröfse kann durch einen besonderen Versuch mit der betreffenden Säure ermittelt werden.

Sind in einer Lösung aufser primären Phosphaten und freier Säure etwa noch andere Körper, welche einen Einflufs auf den Lackmusfarbstoff ausüben, so werden die auf oben bezeichnete Weise erhaltenen Resultate eine Modifikation erleiden, die von der Menge dieser Körper sowie von der Art ihrer Einwirkung auf den Lackmusfarbstoff abhängt.

Von den im Vorstehenden dargelegten Gesichtspunkten geleitet, ging ich daran, zunächst einzelne der im Biere bezw. in der Würze enthaltenen Bestandteile — soweit diese bis jetzt bekannt sind — auf ihr Verhalten gegen den Lackmusfarbstoff beim Titrieren mit N.-Alkali zu prüfen und sodann mit Papieren von genau festgestellter Farbennüance kalte Malzauszüge und Würzen, sowie verschiedene Biere auf ihren Gehalt an freier Säure und an anderweitigen sauer reagierenden Bestandteilen (primären Phosphaten etc.) zu untersuchen.

Indem ich über diese Versuche berichte,[1]) wird es zunächst nötig sein, über den Lackmus als Indikator, sowie über die Bereitung der Lackmuspapiere und die Art ihrer Kontrolle und Anwendung Näheres zu sagen.

III.

Über die Indikatoren Lackmus, Phenolphtaleïn und Methylorange hinsichtlich ihrer Anwendung zur Säurebestimmung in Bier und Würze.

Bei Säurebestimmungen in Bier, Würze, Wein u. s. w. ist bisher fast ausschliefslich der Lackmusfarbstoff als Indikator in Anwendung gebracht worden. Vereinzelt wurden auch andere Indikatoren benützt, so z. B. von Korschelt und Pohl[2]) die Rosolsäure und das Hämateïn, von Schwackhöfer[3]) das Kurkumapapier, von Pohl[4]) das Blauholzextrakt (für Wein), und in neuester Zeit von Prior[5]) das durch etwas Alkali gerötete Phenolphtaleïn, sowie von Petersen[6]) der sog. Jodindikator.

Nach den Untersuchungen von Thomson[7]) sind von den zahlreichen für die Acidimetrie und Alkalimetrie überhaupt in Vorschlag gebrachten Indikatoren der

[1]) Über Versuche mit Wein, Weifsbier, Milch, Harn u. s. w. soll anderorts Mitteilung erfolgen.

[2]) Der bayerische Bierbrauer, 11, 159.

[3]) Dingler, polyt. Journal, Bd. 179.

[4]) Journal für prakt. Chemie, 81, 59.

[5]) Bayer. Brauer-Journal 1892, II, 376.

[6]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen N. F. 16, 243.

[7]) Zeitschr. f. anal. Chemie 24, 222—235 und 27, 54—60.

Lackmus, das Methylorange und das Phenolphtaleïn als die besten resp. als diejenigen zu bezeichnen, mit denen man so ziemlich für alle Fälle ausreicht; nur für ganz bestimmte Zwecke sind noch andere Indikatoren heranzuziehen. Jeder der drei oben genannten Indikatoren hat seine Licht- und Schattenseiten. Der allgemeinsten Anwendung erscheint unter ihnen der Lackmus fähig.

Das Methylorange kann für die Säurebestimmung im Bier — abgesehen davon, dafs die Farbe des letzteren störend wirkt — deshalb nicht in Anwendung kommen, weil es gegen organische Säuren (Milchsäure, Essigsäure etc.) sehr unempfindlich ist. Es ist darum auch der jüngst von Fernbach[1]) mitgeteilte Versuch, nach welchem die Malzwürze bei der Prüfung mit Methylorange keine freie Säure erkennen läfst, nicht als beweiskräftig anzusehen. Mit Lackmus dagegen scheint sich nach meinen bisherigen Beobachtungen dieser Beweis führen zu lassen. Vergl. Abschnitt II und V.

Das Phenolphtaleïn — der beste Indikator für organische Säuren in farbloser Lösung, daher z B. für Bierdestillate geeignet —, wird von Prior[2]) für Bier in folgender Weise angewendet:

20 ccm Wasser werden mit 6—7 Tropfen Phenolphtaleïnlösung und 0,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali versetzt. Bei der Titration des Bieres mit $^1/_{10}$ N.-Alkali wird von Zeit zu Zeit ein Tropfen der roten Lösung mit

[1]) Vortrag. Journal of the Federated Institutes of Brewing 1896, II, 128. Durch Wochenschr. f. Brauerei 13, 426.

[2]) a. a. O.

1—2 Tropfen des Bieres auf einer mit Vertiefungen versehenen Porzellanplatte zusammengebracht. Die Titration ist beendigt, wenn zwei Tropfen des Bieres das rote Phenolphtaleïn nicht mehr entfärben.

Zu diesem Verfahren ist folgendes zu bemerken:

I. Da das Phenolphtaleïn gegen Kohlensäure äufserst empfindlich ist, so mufs als erste Bedingung bei dessen Anwendung die völlige Entfernung dieser Säure aus dem Bier gestellt werden. Prior gibt nicht an, wie dieselbe bewirkt werden soll, und läfst daher der Vermutung Raum, dafs er die Entfernung der Kohlensäure nach dem üblichen Verfahren — Erwärmen auf 40—50° C. — für genügend hält. Die Resultate fallen aber alsdann zu hoch aus.[1])

II. Das Verfahren gibt — geradeso wie blaues Lackmuspapier — nur über die Gesamtacidität Aufschlufs, nicht aber über die Menge der vorhandenen freien Säuren. Es kann daher z. B. vorkommen, dafs nach demselben bei zwei verschiedenen Bieren, welche hinsichtlich ihrer sauer reagierenden Bestandteile wesentlich von einander abweichen — indem das eine Bier mehr freie Säure, das andere dagegen eine gröfsere Menge an sauren Phosphaten enthält — dennoch das gleiche Resultat erhalten wird.

Während man nach Prior, um die freie Säure zu finden, eine ziemlich komplizierte und zeitraubende Methode — Destillation im luftverdünnten Raum, Extraktion des Rückstandes mit Alkohol-Äther und Titration des Destillates sowie des Alkohol-Äther-

[1]) Vergl. Abschn. I.

Auszuges nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels — befolgen mufs, führt die Anwendung von rotem und blauem Lackmuspapier verhältnismäfsig rasch zu einem befriedigenden Resultate.

III Die sekundären Alkaliphosphate reagieren bekanntlich gegen Phenolphtaleïn (wie auch gegen Lackmus) nicht neutral, sondern alkalisch.

Thomson[1]) empfiehlt, zur Beseitigung des kleinen, dadurch entstehenden Fehlers entweder eine Korrektur vorzunehmen oder die Normallauge auf sekundäres Natriumphosphat zu stellen.

Nach meinen Versuchen tritt in einer sehr verdünnten Lösung bei der Titration von reinem Monokaliumphosphat mit $^1/_2$ bezw. $^1/_5$ N.-Kalilauge die erste, schwache Rotfärbung ein, wenn annähernd 96% des primären Phosphates in sekundäres Phosphat umgewandelt, also noch circa 4—5% des primären Phosphates vorhanden sind.[2]) Die Rotfärbung nimmt von da ab ganz allmählich zu und ist bei eben erreichter vollständiger Umwandlung des Phosphates schon ziemlich stark; sie nimmt aber an Stärke noch zu, sobald ein geringer Überschufs an N.-Alkali zugesetzt wird.

Daraus geht nun aber — entgegen der Angabe Prior's — hervor, dafs man »Spuren« von primärem Kaliumphosphat neben grofsen Mengen von sekundärem Salz mit »rotem Phenolphtaleïn« nicht sicher nachweisen kann. Die völlige Entfernung dieses Indikators tritt bereits nicht mehr

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 24, 231.

[2]) Vergl. Abschnitt IV.

ein, wenn noch einige (ca. 4) Prozente des primären Phosphates vorhanden sind.

Es ist darum auch nicht möglich, den Endpunkt bei der Titration von 50 ccm Bier bis auf 1 oder 2 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Alkali genau zu treffen, wie Prior[1]) angibt.

Aber auch ein anderer Umstand kommt hier noch in Betracht:

Bei Anwesenheit geringer Mengen von Ammoniak oder Ammoniumsalzen gibt das Phenolphtaleïn bekanntlich bei der Titration zu hohe Resultate; bei Gegenwart gröfserer Mengen ist es überhaupt nicht zu gebrauchen.

Ob im Biere Spuren von Ammoniumsalzen sind oder nicht, diese Frage scheint mir noch unentschieden. Dagegen sind in demselben — und noch mehr in der Würze — nicht unbeträchtliche Quantitäten von Amiden bezw. Amidosäuren enthalten, wie die Untersuchungen von Ullik[2]), Aubry[3]), Lintner[4]), Bungener und Fries[5]) zeigen. Die Natur dieser Körper ist noch nicht hinreichend bekannt. Sie scheinen aber ganz ähnlich wie Ammoniak den Eintritt der Rotfärbung des Phenolphtaleïns zu verzögern, wie ich aus Versuchen mit reinem Asparagin, sowie mit Bier und Würze[6]) schliefsen mufs.

---

[1]) Bayer. Brauer-Journal II, 376.

[2]) Allg. Brauer- u. Hopfenzeitung 1882, S. 963.

[3]) Jahresber. d. wissensch. Station für Brauerei 1880—83.

[4]) Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen N. F. 19, 143.

[5]) Ebenda 19, 69.

[6]) Vergl. Abschn. V und VI.

Versuch. 0,1 g Asparagin wurde in 30 ccm kohlensäurefreiem Wasser gelöst, 1—2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zugesetzt und mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge titriert. Zugleich wurden violettrotes (a), violettblaues (b) und blaues (c) Lackmuspapier als Indikatoren angewendet. Die Neutralzahlen der Papiere waren: 20 — 87 — 95. Die Reaktion der Lösung war auf a ungefähr neutral, auf b stark sauer.

Tabelle II.

$^1/_{10}$ N.-Alkali ccm	Reaktion auf Lackmuspapier a	b	c	Phenolphtaleïn
0,5	stark alkalisch	neutral	sauer	farblos
1,0	—	schwach alkalisch	sehr schwach sauer	sehr schwache Rotfärbung
1,4	—	deutlich alkalisch	ungefähr neutral	schwache Rotfärbung
2,0	—	—	—	do.
2,5	—	—	—	mäfsig starke Rotfärbung
3,0	—	—	—	do.
4,0	—	—	—	sehr starke Rotfärbung

Ergebnis. In einer Asparaginlösung wird der Eintritt der deutlichen bezw. starken Rotfärbung des Phenolphtaleïns durch N.-Alkali ähnlich verzögert wie bei Gegenwart von Ammoniak. Während bereits beim Zusatz von 1,0 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali eine

sehr schwache Rotfärbung eintrat, wurde dieselbe erst bei 3—4 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali stark.

Bei blauem Lackmuspapier macht sich ebenfalls eine, jedoch viel geringere, Verzögerung der Endreaktion bemerkbar, und es kann der der Neutralpunkt nicht — oder doch nur schwierig — genau festgestellt werden. Letzteres gelingt jedoch leichter bei violettrotem und violettblauem Papier. Über den Grund der eben erwähnten Erscheinung lassen sich vorläufig nur Vermutungen hegen. In heifser Lösung tritt die neutrale Reaktion auf blauem Papier später ein als in kalter; es mufs kalt titriert werden. Anfänglich ist dabei eine amphotere Reaktion bemerkbar[1]).

Bei der Titration von Bier und Würze machte ich nun ganz ähnliche Beobachtungen wie bei der Titration der reinen Asparaginlösung Die Endreaktion mit rotem Phenolphtaleïn trat erst ein, nachdem der Neutralpunkt auf blauem Lackmuspapier nicht unerheblich überschritten war. Dasselbe wurde in künstlichen Gemischen von Monokaliumphosphat und Asparagin beobachtet, während bei der Titration des Phosphates für sich allein die beiden erwähnten Punkte fast genau zusammenfielen, wie weiter unten gezeigt wird.

IV. Was endlich die »Empfindlichkeit« der Indikatoren Phenolphtaleïn und Lackmuspapier betrifft, so mufs dieselbe als bedeutend gröfser

[1]) Meine Studien über das diesbezügliche Verhalten des Asparagins und anderer Amide resp. Amidosäuren (Asparaginsäure, Glutaminsäure u. s. w) sind noch nicht abgeschlossen. Vergl. auch Abschn. VI.

bezeichnet werden, als sie nach den Mitteilungen von Prior[1]) erscheinen möchte.

Prior gibt an, dafs zur Rotfärbung von 50 ccm mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzten Wassers 0,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali erforderlich seien; rotes Lackmuspapier werde dadurch noch nicht gebläut, sondern erfordere 1—1,25 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali bis zur schwachen Bläuung.

Meine Versuche ergaben eine mindestens 10 mal so grofse Empfindlichkeit dieser Indikatoren.

Versuche.

A. 50 ccm destilliertes Wasser, durch einen über Natronkalk geleiteten Luftstrom von Kohlensäure befreit und mit 2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung (nach Luck bereitet) versetzt, wurden durch einen Tropfen = 0,05 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali deutlich rotgefärbt; die Rotfärbung war auch nach längerer Zeit noch vorhanden[2]).

B. 50 ccm Wasser, wie oben behandelt und mit 2 Tropfen = 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali versetzt, gaben auf rotem, violettem und violettblauem Lackmuspapier eine deutlich erkennbare alkalische Reaktion.

Zu derartigen Versuchen mufs ein möglichst reines und kohlensäurefreies Wasser ver-

---

[1]) Bayer. Brauer-Journal II, 387.

[2]) 50 ccm eines noch reineren dest. Wassers, das sich in einem zwischen Blase und Kühler eingeschalteten Trockenschrank kondensiert hatte, wurden schon bei Zusatz von 0,2 ccm $^1/_{100}$ N.-Alkali = 0,02 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali schwach, aber deutlich rot, bei 0,05 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali stark rot.

wendet werden. Auch hängt bei Lackmuspapier nicht wenig davon ab, wie man den Versuch anstellt. Man kann z. B. eine sehr schwach saure (bezw. alkalische) Reaktion noch erkennen, wenn man den Tropfen nicht sofort wieder von dem (geleimten) Lackmuspapier abhebt, sondern 5—15 Sek. liegen läfst oder 1—2mal erneuert[1]).

In ähnlicher Weise gelang es mir auch, in äufserst verdünnten Lösungen von primärem bezw. sekundärem Alkaliphosphat die saure bezw. alkalische Reaktion noch nachzuweisen und eine gröfsere Empfindlichkeit der Reaktion zu konstatieren, als sie von Prior angegeben wird.

IV.

Herstellung und Prüfung der Lackmuspapiere.

Bisher glaubte man, dafs bei der Anwendung von Lackmuspapier zur Säurebestimmung in Bier, Würze, Wein etc. alles auf die »Empfindlichkeit« des Papieres ankomme.

Die Forderung, dafs ein Lackmuspapier empfindlich sei, wird auch in Zukunft aufrecht erhalten werden müssen; allein viel wichtiger noch als die Empfindlichkeit ist die Farbennüance des Papieres, der man bisher eine untergeordnete Bedeutung zuschrieb. In dem berühmtesten und ausführlichsten Werke für Nahrungsmittelchemie[2]) finden wir z. B.

[1]) Vergl. Abschn. IV und VI. C.

[2]) König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genufsmittel, 3. Aufl. 1893, II. Bd. S. 882.

die Vorschrift: »So lange Lauge zufliefsen zu lassen, bis ein herausgenommener Tropfen auf neutralem (oder weder auf blauem noch auf rotem) Lackmuspapier keine Reaktion mehr gibt«.

Die in der Klammer stehende Forderung ist unerfüllbar; die aufserhalb derselben stehende ist zwar erfüllbar, allein die resultierende Zahl für die Acidität des zur Untersuchung vorliegenden Bieres hängt von der Farbennüance des »neutralen« d. h. violetten Papieres ab. Und wenn der Neutralpunkt auf einem solchen Papier erreicht ist, so sind im Biere die freien Säuren neutralisiert, und ist ein kleinerer oder gröfserer Teil der primären Phosphate in sekundäre umgewandelt. Man findet demnach so weder die Gesamtsäure, d. h. die Summe aller sauer reagierenden Bestandteile, noch auch die Menge der freien Säuren, auf die es allein oder wenigstens in erster Linie bei Beurteilung eines Bieres ankommt.

Die Resultate seitens zweier Analytiker können[1]) bei Untersuchung des gleichen Bieres nach dem bisher üblichen Verfahren unter Anwendung von »violettem« Lackmuspapier nur dann übereinstimmen, wenn beide zufällig Papiere von genau gleicher Farbennüance verwenden. Von manchen wird aber auch rotes Papier als »neutrales« angewendet und das Bier so lange mit Lauge versetzt, bis es auf diesem Papier deutlich alkalisch reagiert[2]). Hier

[1]) Von anderen Umständen abgesehen, wie z. B. von der Art der Entfernung der Kohlensäure.

[2]) Vergl. z. B Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen, 2. Aufl. 1892, S. 297.

hängt — abgesehen von anderen Umständen — die gröfsere oder geringere Übereinstimmung der Resultate zweier Analytiker von folgenden zwei Faktoren ab: 1. davon, wie rot das Papier ist und 2. davon, wie deutlich blau es beim Endpunkte der Titration sein soll. Eine Übereinstimmung zwischen den so mit rotem und den mit violettem Papier erhaltenen Resultaten ist ausgeschlossen oder doch nur zufällig (bezw. nur unter ganz bestimmten Bedingungen) möglich.

Wenn ein Bier, mit N.-Lauge versetzt, auf rotem Lackmuspapier alkalische und auf violettem Papier neutrale Reaktion zeigt, so reagiert es selbst auf einem recht unempfindlichen blauen Papier noch sehr deutlich sauer und zur Bestimmung der »Gesamtsäure« wird sich demnach das sog. unempfindliche blaue Papier entschieden besser gebrauchen lassen als das »empfindliche« violette.

Ob ein Lackmuspapier empfindlich ist, und weiter, ob es nicht durch den Einflufs unreiner Luft verdorben ist, erkennt man z. B. auf folgende Weise:

Man bringt einen Tropfen kohlensäurefreies und möglichst neutrales[1]) destilliertes Wasser auf das (geleimte) Lackmuspapier, daneben ebenso Wasser, das mit einer höchst geringen Menge Schwefelsäure

[1]) Dest. Wasser, das in einer Glasflasche einige Zeit gestanden, reagiert meist etwas alkalisch; man setzt daher eine Spur, z. B. 1 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure auf 50—100 ccm Wasser zu, um die alkalische Reaktion zu beseitigen. Umgekehrt wird ein etwa schwach sauer reagierendes Wasser mit einer Spur $^1/_{10}$ N.-Lauge neutralisiert.

— ca. 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure auf 50 ccm Wasser — angesäuert wurde, und endlich Wasser, das sehr schwach alkalisch gemacht ist — ca. 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali auf 50 ccm Wasser. Jeder der drei Tropfen bleibt mindestens fünf Sekunden liegen und wird dann möglichst vollständig abgenommen.[1]) Nun bestimmt man sofort die Farbe der Flecken. Der erste Fleck mufs die Farbe des Papieres haben[2]), der zweite eine saure, der dritte eine alkalische Reaktion deutlich erkennen lassen.

Bei Papier von geringerer Empfindlichkeit wird man ein bis zwei Tropfen Säure bezw. Lauge mehr zugeben müssen. Durch längeres Liegenlassen, bezw. durch ein- bis zweimaliges Erneuern des Tropfens auf dem Papier läfst sich eine anfänglich sehr schwache Reaktion verstärken.

Um auf rotem Papier eine saure Reaktion zu erkennen, bringt man neben den betreffenden Tropfen einen Tropfen neutrales Wasser. Man wird dann einen Unterschied sehen, da das rote Papier — und zwar auch das zwiebelrote, so wie es gewöhnlich bereitet wird — niemals die Neutralzahl 0 besitzt, also nicht alle Azolitminsäure in freiem Zustande enthält und daher noch mehr zwiebelrot werden kann, als es etwa schon ist.

---

[1]) Vergl. Abschn. III und VI C.

[2]) Unter den in den Handel gebrachten Lackmuspapieren, die mir als sehr gute bezeichnet wurden, waren auch einige, welche beim Benetzen mit reinstem dest. Wasser ihre Farbe allmählich stark veränderten. Solche Papiere geben natürlich sehr leicht zu Täuschungen und falschen Resultaten Anlafs.

Aehnlich läfst sich auf blauem Papier nicht blofs eine saure, sondern auch eine alkalische Reaktion erkennen, wenn dasselbe nicht die Neutralzahl 100 besitzt, d. h. nicht völlig blau ist und demnach nicht alle Azolitminsäure an Kalium gebunden enthält.

Um auf rotem, violettem oder blauem Filtrierpapier eine sehr schwach saure bezw. alkalische Reaktion noch zu erkennen, verfährt man zweckmäfsig so: Man bringt ein kleines Tröpfchen der Flüssigkeit auf das Papier und in die Mitte des entstandenen Flecks noch ein zweites, bezw. drittes Tröpfchen. Es wird dann um die Mitte ein deutlich roter, bezw. blauer Ring sich bilden. Spuren von Kohlensäure können bei Anwendung von Wasser ebenfalls eine schwache Rötung verursachen, die aber bald verschwindet. Nach längerer Zeit ist die Reaktion häufig nicht mehr deutlich — eine Folge der Diffusion.

Für Titrationen von Bier gebe ich dem geleimten Lackmuspapier den Vorzug vor dem Filtrierpapier, namentlich was das rote betrifft. Rotes Filtrierpapier gibt nämlich leicht zu kleinen Täuschungen Veranlassung und ist auf ihm der Neutralpunkt nicht so leicht festzustellen, wie auf rotem geleimtem Papier. Bei ersterem stören die vorhandenen Salze, sowie die gelbe Farbe des Bieres etwas; bei letzterem kann dieser störende Einfluſs dadurch beseitigt werden, daſs man den Tropfen nach kurzem Warten (5 — 15 Sekunden)[1]) völlig

[1]) Vergl. S. 70 Anm.

abnimmt und den Fleck einmal mit reinem Wasser wäscht, indem man einen Tropfen desselben mittels eines Glasstabes darauf bringt und wieder wegnimmt.

Die Herstellung eines empfindlichen Lackmuspapieres bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Und zwar läfst sich sowohl blaues als rotes Lackmuspapier herstellen, welches ganz (oder nahezu) dieselbe Empfindlichkeit besitzt wie violettes. Schwieriger dagegen ist es, ein Papier von ganz bestimmter und stets genau gleicher Farbennüance zu erhalten.

Eine genaue Vorschrift zur Bereitung eines Papieres von bestimmter Farbennüance läfst sich im allgemeinen nicht geben, weil man in dieser Beziehung sowohl von der Qualität des zur Verwendung gelangenden Papieres (Schreib-, Brief-, Rohpapier, Filtrierpapier) als auch von der Beschaffenheit des käuflichen Lackmus oder des käuflichen Azolitmins abhängt.

Zwar haben Halenke und Möslinger[1]) den Versuch gemacht, einen Weg zu finden, auf welchem ein stets gleiches Lackmuspapier erhalten wird; allein es ist mir noch zweifelhaft, ob das angestrebte Ziel auch wirklich so erreicht wird. Die Verfasser geben an, dafs das von ihnen dargestellte Papier blauviolett sei, während ich das nach ihrer Vorschrift erhaltene Papier fast als rotviolett bezeichnen mufste. Man ist eben dabei mehr oder weniger von der, nicht immer ganz gleichen Beschaffenheit

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 34, 278.

des Papiers[1]), sowie der käuflichen Azolitminsäure und in etwas auch von der Beschaffenheit der Luft abhängig. Bei der Titration von Wein, wozu Halenke und Möslinger ihr Papier benützen, übt ein kleiner Unterschied in der Farbennüance des Papieres allerdings keinen so erheblichen Einfluſs auf das Resultat aus als bei Bier, da dieses eine gröfsere Menge an sauren Phosphaten enthält als der Wein; immerhin aber kommt derselbe auch hier in Betracht.

Das einzig Richtige scheint mir darum die Kontrolle des fertigen Papieres, d. h. die genaue Feststellung seiner Farbennüance durch Ermittelung der sog. Neutralzahl zu sein.

Zur Herstellung der Lackmuspapiere benützte ich versuchsweise verschiedene Ia-Lackmussorten des Handels, sowie die käufliche Azolitminsäure. Sämtliche Präparate erwiesen sich als brauchbar.

Das Azolitmin lieferte beim Auflösen in Wasser eine violette Lösung und daher violettes Lackmuspapier. Um rotes und blaues Papier zu erhalten, wurde die nötige Menge N.-Schwefelsäure bezw. N.-Alkali zu der Lösung gefügt.

Der käufliche Lackmus wurde grob gepulvert, in einer Flasche mit dem ca. 5—8fachen Gewicht 90—93 proz. Alkohols übergossen und in Zwischenpausen mehrmals leicht geschüttelt. Der

[1]) Das Filtrierpapier 597 von Schleicher und Schüll fand ich geeigneter als 595, welches H. und M. empfehlen; es ist etwas dicker und gibt daher deutlichere Reaktionen.

Alkohol löst einen roten oder violetten, schmutzig gelb oder grün fluoreszierenden Farbstoff auf, Kane's Erythroleïn. Nach dem Absitzenlassen des Lackmus[1]) wurde der Alkohol abgegossen und das Verfahren ein- bis zweimal (mit dem fünf- bezw. dreifachen Gewicht Alkohol) wiederholt.

Diese einfache und rasch ausführbare Reinigungsmethode — vor langer Zeit von Mohr[2]) mitgeteilt — erwies sich für den vorliegenden Zweck, nämlich zur Herstellung eines empfindlichen Lackmuspapieres, als genügend, während zur Gewinnung einer höchst empfindlichen Lackmuslösung (-tinktur) eines der Verfahren von Kretschmar, Wartha, Stolba etc. vorzuziehen sein mag.

Der gereinigte Lackmus wurde mit dem fünffachen Gewicht Wasser übergossen, kurz geschüttelt, in einem hohen Cylinder absitzen gelassen, und die Lösung, welche neben dem Lackmusfarbstoff eine gröfsere Menge von Salzen enthält, weggegossen.[3]) Sodann wurden mehrere wässerige Auszüge (1 : 5 bis 1 : 3) bereitet und der zweite und dritte Auszug für geleimtes Papier, der vierte und fünfte für Filtrierpapier verwendet.

---

[1]) Es ist nicht zweckmäfsig, den Lackmus fein zu pulverisieren, da er sich alsdann nur schwierig zu Boden setzt.

[2]) Derselbe kocht mit Alkohol, was zwar noch rascher, aber nicht besser zum Ziele führt.

[3]) Diese Lösung ist übrigens nicht gerade als ganz unbrauchbar zu bezeichnen. Sie liefert an sich zwar ein unempfindliches tiefblaues Papier; bei Zugabe von etwas Säure, z. B. 1 ccm N.-Schwefelsäure auf 50 ccm der Lösung (ca. 20 g im Liter enthaltend), wurde aber ein immerhin brauchbares, blaues Papier erhalten, das auch eine schwache saure Reaktion noch deutlich erkennen liefs.

Letztere waren für geleimtes Papier zu verdünnt; sie könnten jedoch durch Eindampfen konzentriert und dann dafür gebraucht werden.

Um Papiere von gewünschter Farbennüance zu erhalten, wurde entweder die blaue Tinktur als solche angewendet oder mit der nötigen, durch Vorversuche ermittelten Menge Normalschwefelsäure versetzt. Dabei wurde der Einflufs in Rücksicht gezogen, welchen die Qualität bezw. der Säuregehalt des Papieres auf den Lackmusfarbstoff ausübt. Wie verschieden dieser Einflufs bei verschiedenen Papiersorten ist, zeigt folgender Versuch.

Versuch: Einige Schreib- und Briefpapiere, sowie Rohpapiere für photographische Zwecke, wurden mit einer und derselben Tinktur getränkt, die noch blau, aber dem Übergang in blauviolett nahe war. Nach dem Trocknen der Papiere in warmer, reiner Luft wurden ihre Neutralzahlen bestimmt.

Tabelle III.

Papier	Farbe	Neutralzahl
1. Rohpapier[1])	violettblau	81
2. Schreibpapier I	»	80
3. » II	violett	58
4. » III	violettrot	23
5. Briefpapier I	blauviolett	77
6. » II	rot	18
7. » III	»	20,5

[1]) Von Kleffel & Sohn in Berlin bezogen. Ein von einer anderen Firma bezogenes Rohpapier erwies sich als verdorben; es zeigte nach dem Durchziehen durch die Lackmuslösung ein fleckiges Aussehen.

Ergebnis. Die Briefpapiere II und III zeigten die stärkste saure Reaktion, sie veränderten die Farbe der Lackmuslösung am meisten; Rohpapier, Schreibpapier I und Briefpapier I veränderten sie am wenigsten. Das letzte hatte aber ein fleckiges Aussehen, war also unbrauchbar.

Ich verwendete in der Regel das obengenannte Rohpapier. Bei der Aufbewahrung[1]) und dem Gebrauch[2]) der Lackmuspapiere wurden die nötigen Vorsichtsmafsregeln beobachtet.

Zwiebelrotes Papier erhält man am besten, indem man violettes Papier durch angesäuertes Wasser (100 ccm Wasser : 3 bis 10 ccm N.-Schwefelsäure) und dann durch reines Wasser zieht. Dasselbe zeigt die geringste alkalische Reaktion mit grofser Deutlichkeit an. Wurde zu wenig Schwefelsäure angewendet, so zeigt das Papier die Neigung, beim Trocknen in violettrot überzugehen.

Die von mir angewendete Methode zur Kontrolle der Lackmuspapiere hängt mit der Frage zusammen, ob sich mittels des Lackmusfarbstoffes eine quantitative Bestimmung von Alkaliphosphaten bezw. freier Phosphorsäure ausführen läfst oder nicht. Diese Frage wird bislang in verneinendem Sinne beantwortet.

Fresenius[3]) sagt hierüber: »Die Titrierung freier (dreibasischer) Phosphorsäure mit N.-Alkali

[1]) Diese erfolgte für die gröfseren Vorräte in Stanniol oder Papier in gut schliefsenden Pulverflaschen, die im Dunkeln standen und nur in reiner Luft geöffnet wurden.

[2]) vergl. Abschn VI. C.

[3]) Anleitung z. quant. Analyse 6. Aufl. 2. Bd. S. 262.

gelingt nicht, weil das alkalisch reagierende sogenannte neutrale (d. i. sekundäre) Natronsalz und das sauer reagierende saure (primäre) Salz keine Ausgleichung aufeinander ausüben, weshalb die saure Reaktion des einen Salzes sich neben der alkalischen des andern geltend macht. . .«

Thomson[1]) erklärt die Titration der Phosphorsäure mit Lackmus als Indikator für ungenau und empfiehlt Methylorange und Phenolphtaleïn für diesen Zweck. Methylorange läfst sich aber bei Bier überhaupt nicht anwenden.

Die Angabe von A. Ott[2]) (in Österreich), dafs eine Phosphatlösung nur dann deutlich amphoter reagiere, wenn sie $^1/_5$ der Phosphorsäure als saures Phosphat enthält, vermag ich nicht zu bestätigen, noch weniger die Angabe Prior's[3]), dafs der Eintritt der amphoteren Reaktion erfolge, wenn etwa $^1/_3$ der primären Phosphate in sekundäre übergeführt worden ist. Es gelang mir vielmehr, bei Anwendung geeigneter Papiere, die amphotere Reaktion in sehr verdünnten Lösungen schon deutlich nachzuweisen, wenn ca. $^1/_{10}$ des Alkaliphosphates entweder als primäres

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 24, 231.

[2]) Prager mediz. Wochenschr. 1884, 153. Durch Zeitschr. f. anal. Chemie 24, 481.

[3]) Bericht über die 10. Vers. bayer. Vertreter der angew. Chemie 1891. S. 25 — Über die Bestimmung der Phosphorsäure mittels Lackmus äufsert Prior: »Es ist nun schon lange bekannt, dafs sich Lackmus zur acidimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure nicht eignet, was durchaus verständlich ist, da der Lackmusfarbstoff in neutralem Zustande sowohl von primären als auch sekundären Phosphaten verändert wird« . . . (Bayer. Brauer-Journal II, 387.)

oder als sekundäres Phosphat vorhanden war, in konzentrierteren Lösungen sogar bei $^1/_{15}$ bis $^1/_{20}$.

Da sich meines Wissens in der Literatur nichts darüber findet, inwieweit mit Anwendung von Lackmus wenigstens eine annähernde Bestimmung der Phosphorsäure möglich ist, so stellte ich einige diesbezügliche Versuche an. Dieselben dienten zugleich zur Kontrolle der Lackmuspapiere, d. h. zur Feststellung ihrer Farbennüance bezw. der Neutralzahl, durch welche diese ausgedrükt werden kann.

Mein Gedankengang war dabei folgender: Der blaue Lackmusfarbstoff wird als das Kaliumsalz der Azolitminsäure betrachtet. Das sekundäre Kaliumphosphat läfst den völlig blauen Farbstoff (mit der N.-Z. 100), welcher alle Azolitminsäure an Kalium gebunden enthält, unverändert; das Monokaliumphosphat läfst den völlig zwiebelroten Farbstoff (Neutralzahl 0), in welchem alle Azolitminsäure frei vorhanden ist, unverändert. Bringt man eine Lösung, welche beide Phosphate in irgend einem Verhältnis enthält, auf irgend ein Lackmuspapier, so wird sich der Gleichgewichtszustand zwischen der Phosphorsäure, der Azolitminsäure und dem Kalium herzustellen suchen. Auf einem bestimmten Papiere wird die Lösung dann neutral reagieren, wenn das Verhältnis des primären und sekundären Phosphates in ihr dem Verhältnis der freien zur gebundenen Azolitminsäure auf dem Papier entspricht.[1])

[1]) Da der Lackmusfarbstoff in die Poren des Papieres eingedrungen ist, wohin die zu prüfende Flüssigkeit ebenfalls gelangen mufs, so kann sich dieser Gleichgewichtszustand nicht sofort herstellen, sondern man mufs kurze Zeit warten.

Versuche.

A. 1,533 g reines, krystallisiertes, trockenes Monokaliumphosphat — entsprechend 0,8 g (genau 0,798 g) Phosphorsäure, als Anhydrid P_2O_5 berechnet — wurden in kohlensäurefreiem Wasser zum Liter gelöst. Die Lösung enthielt also ungefähr ebensoviel Phosphorsäure, als im Lagerbier durchschnittlich enthalten ist.

Zur völligen Umwandlung des primären in sekundäres Phosphat sind theoretisch 11,29 ccm N.-Alkali erforderlich, für 100 ccm der Lösung demnach 1,129 ccm N.-Alkali.

100 ccm der Lösung wurden nach und nach mit so viel $^1/_5$ N.-Alkali versetzt, bis die Neutralpunkte auf Lackmuspapieren von folgendem Aussehen erreicht waren:

I. zwiebelrot, II. violettrot, III. rotviolett, IV. blauviolett, V. violettblau, VI. blau.

Die erhaltenen Zahlen sind weiter unten angegeben.

Den Neutralpunkt auf einem Papier direkt genau zu erkennen, wenn die Lösung primäre und sekundäre Phosphate enthält, ist schwierig, wenn nicht unmöglich, selbst wenn man den auf dem Papier erhaltenen Fleck mit einem daneben erzeugten Fleck von reinem, neutralem Wasser unter Anwendung einer schwachen Lupe[1]) vergleicht. Wenn

[1]) Eine schwach vergrößernde Lupe von ca. 3 cm Durchmesser leistete mir beim Betrachten der Flecken in der Nähe des Neutralpunktes häufig, besonders bei schlechter Beleuchtung, gute Dienste.

Die Farbe der Flecken wird nur bei zerstreutem Tageslicht richtig beurteilt, nicht aber, oder doch viel schwieriger, in einem von direktem oder grell reflektiertem Sonnenlichte getroffenen Raume.

nämlich die Lösung für das betreffende Papier eben neutral geworden zu sein scheint und man noch sehr wenig Lauge hinzufügt, so erscheint die Reaktion immer noch ungefähr neutral, und erst etwas mehr Lauge ruft die alkalische Reaktion kennbar und deutlich hervor. Zur möglichst genauen Feststellung des Neutralpunktes nimmt man daher entweder das Mittel zwischen den Zahlen, innerhalb welcher das Papier die neutrale Reaktion anzuzeigen scheint, oder auch das Mittel der Zahlen, bei welchen eine schwache, aber deutliche, saure und eine ebensolche alkalische Reaktion wahrgenommen wurde.

Für die oben bezeichneten Papiere wurden so nachstehende Mengen N.-Alkali gebraucht und die beigefügten Neutralzahlen erhalten:

	I	II	III	IV	V	VI
ccm N.-Alk.:	0,07	0,20	0,37	0,725	0,975	1,10
Neutralzahl:	6,2	17,7	32,8	64,2	86,3	97,4

Ergebnis. Auf dem hier angewendeten zwiebelroten Papier (I) reagierte also die Lösung neutral, nachdem 6,2 % des Monokaliumphosphates in Dikaliumphosphat umgewandelt waren, auf dem blauen (VI) dagegen nach Umwandlung von 97,4 % des Monokaliumphosphates.

Die Differenz 97,4—6,2 = 91,2[1]) entspricht also 1,533 g Monokaliumphosphat oder 0,08 g Phosphorsäure (P_2O_5). Ebenso entspricht aber auch die Differenz der Zahlen irgend zweier anderer Papiere, z. B. II und V, 0,08 g Phosphorsäureanhydrid.

Die Möglichkeit, mittels des Lackmusfarbstoffes in einer Lösung von unbekanntem Gehalt an Phosphorsäure diese zu bestimmen, ist also gegeben, und der Grad der

[1]) bezw. die Differenz 1,10 — 0,07 = 1,03 ccm N.-Alkali.

Genauigkeit ist in erster Linie von der Genauigkeit abhängig, mit welcher man den Neutralpunkt bezw. die Neutralzahl der Papiere bestimmt hat.

B. Versuch, um zu sehen, inwieweit die Konzentration der Phosphatlösung von Einfluſs auf das Resultat ist.

6,132 g Monokaliumphosphat wurden in Wasser zum Liter gelöst; die Lösung enthielt also viermal soviel Phosphat als bei Versuch A. 100 ccm der Lösung, enthaltend 0,32 g Phosphorsäureanhydrid, wurden wie oben titriert.

	I	II	III	IV	V	VI
ccm N.-Alkali:	0,15	0,7	1,40	2,85	3,90	4,35
Neutralzahl:	3,3	15,5	31,0	63,3	86,3	96,3

Ergebnis. Mit Zunahme der Konzentration macht sich eine Erniedrigung der Neutralzahl bemerkbar, besonders bei dem zwiebelroten Papier. Nur bei V war keine solche zu bemerken.

Bei der Kontrolle der Lackmuspapiere ist also eine Monokaliumphosphatlösung von bestimmter Konzentration anzuwenden. Ich habe bisher in der Regel die bei A angegebene Konzentration eingehalten, aus dem dortselbst angeführten Grunde.

Bei dem Versuch B (siehe oben) wurde auch etwas Phenolphtaleïnlösung zugegeben. Bei 95,5 trat eine äuſserst schwache, noch kaum bemerkbare Rötung ein; bei 96,5 war dieselbe noch schwach, aber deutlich.

Eine schwache, aber deutliche Rotfärbung der mit Phenolphtaleïn versetzten Flüssigkeit trat also ein, nachdem **ca. 96 %** des

primären Kaliumphosphates in sekundäres Phosphat übergeführt waren. Der Eintritt dieser Rotfärbung fällt fast genau mit dem Punkte zusammen, bei welchem die Flüssigkeit auf dem hier angewendeten blauen Lackmuspapier eben neutral reagierte.

Da die Feststellung der Neutralpunkte bei den Papieren I und VI etwas schwieriger bezw. mühsamer ist als bei den übrigen, so eignen sich für die Säurebestimmung im Biere etc. im allgemeinen diejenigen Papiere besser, deren Neutralzahlen nicht unter ca. 10 und nicht über ca. 90 liegen, also ein violettrotes und ein violettblaues Papier, z. B. II und V. Bei meinen Untersuchungen habe ich in der Regel mehrere, verschieden gefärbte Papiere angewendet und so gewissermafsen die Anzeigen des einen durch diejenigen eines anderen kontrolliert.

V.

Prüfung von Malz und Würze auf ihren Säuregehalt.

Wie bereits erwähnt, wurde früher angenommen, dafs die saure Reaktion des Malzes und der Würze von freien Säuren, und zwar vornehmlich von Milchsäure, herrühre.

Dafs normale Malze[1]) und Würzen keine freien Säuren enthalten, dies scheint mir fürs erste aus ihrem Verhalten gegen rotes Lackmuspapier hervorzugehen. Kalte Malzauszüge, und ebenso Würzen,

[1]) resp. Malzauszüge.

reagieren auf zwiebelrotem Lackmuspapier schwach aber deutlich alkalisch, auf rotviolettem neutral und nur auf blauviolettem und blauem Papier sauer. Sie zeigen also amphotere Reaktion.

Wenn man ferner einen Malzauszug mit reinem Äther schüttelt, sodann den Äther verdunstet und prüft, ob ein sauer reagierender Rückstand (Milchsäure) bleibt, so findet man, dafs dies nicht der Fall ist.

Sogar, nachdem ich einem Malzauszug eine sehr geringe Quantität Milchsäure zugesetzt hatte, ergab die bezeichnete Prüfung ein negatives Resultat. Die zugesetzte Milchsäure hatte also offenbar auf den oder die vorhandenen alkalisch reagierenden Körper eingewirkt und war nun nicht mehr im freien Zustande vorhanden.

Nach dem Vorstehenden scheint in dem Malzauszug neben primären Phosphaten auch eine geringe Menge sekundärer Phosphate vorhanden zu sein, falls nicht die alkalische Reaktion auf dem zwiebelroten Papier durch anderweitige Körper veranlafst wird.

Von verschiedenen, mit Malz angestellten Versuchen seien hier ein paar Beispiele angeführt:

1. Versuch. Dreimal je 50 g Malzschrot wurden mit 200 ccm Wasser übergossen. Bei a) wurde die Lösung nach 10 Minuten, bei b) nach 30 Minuten, bei c) nach 3 Stunden abfiltriert und titriert.

Um die Differenz zwischen der neutralen Reaktion auf rotem und blauem Papier zu finden,

wurde einerseits zu einem bestimmten Volum des Auszuges $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure gesetzt, bis die alkalische Reaktion auf dem roten Papier verschwand; anderseits wurde zu einem gleich grofsen Volum soviel $^1/_{10}$ N.-Kalilauge gefügt, bis die Lösung auf blauem Papier neutral reagierte. Die Summe der erhaltenen Zahlen ist gleich der gesuchten Differenz. — Man könnte auch anders verfahren, wie bereits früher angegeben wurde.

Es wurden gebraucht:

	a.	b.	c.
rot	1,5 ccm $^1/_{10}$ N.-S.	2,5 ccm $^1/_{10}$ N.-S.	3,0 ccm $^1/_{10}$ N.-S.
blau	5,0 » $^1/_{10}$ N.-K.	7 » $^1/_{10}$ N.-K.	10,0 » $^1/_{10}$ N.-K.
Differenz[1]:	1,5 + 5,0 = 6,5	2,5 + 7 = 9,5	3,0 + 10,0 = 13,0

Die Differenz entspricht also:

bei a) 6,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali = 0,65 ccm N.-Alkali.
» b) 9,5 » » » = 0,95 » »
» c) 13,0 » » » = 1,30 » »

Die Zunahme der Differenz weist auf eine Zunahme der Lösung an sauren Phosphaten hin; es wurde daher nach dem Eindampfen und Einäschern — notabene nach vorausgegangenem Zusatz von Ätzbaryt — die Phosphorsäure mittels der Molybdänmethode bestimmt. Gefunden wurde:

bei a) 0,030 g, bei b) 0,049 g, bei c) 0,076 g Phosphorsäure (P_2O_5).

Ergebnis. Wenn man in dem vorstehenden Versuche die erste und dritte Differenz (6,5 und 13,0) mit den entsprechenden Phosphorsäuremengen ver-

[1]) Zwischen den Neutralpunkten auf dem roten und blauen Papier.

gleicht, so ergibt sich, dafs die dritte Differenz doppelt so grofs ist als die erste, dafs aber die Phosphorsäure bei c erheblich mehr als das Doppelte von derjenigen bei a beträgt.

Aufser den Phosphaten sind demnach auch noch andere Körper vorhanden, welche auf den Lackmusfarbstoff einwirken, vermutlich sind die Amide resp. Amidosäuren als solche anzusprechen.

Es ergibt sich aus den mitgeteilten Zahlen auch, dafs das Verhältnis der Phosphate zu den anderen Körpern in dem ersten und dritten Auszug ein verschiedenes ist, und zwar in der Art, dafs im dritten Auszuge die Phosphate stärker vorwiegen, als im ersten. Es gehen demnach bei Bereitung eines kalten Malzauszuges die Phosphate nur langsam in Lösung, die Amidosäuren (?) dagegen rascher.

2. Versuch. 50 g Malzschrot[1]) wurden mit 250 ccm Wasser übergossen; allmählich (in Zeit von 1 Stunde) auf 75° C. erwärmt und noch 1 Stunde bei 65—70° stehen gelassen. Nach dem Abkühlen der Maische wurde dieselbe mit Wasser auf 350 g gebracht, so dafs 300 g Wasser vorhanden waren. Die filtrierte Würze reagierte bei Anwendung von rotem und blauem Lackmuspapier amphoter:

100 ccm der Würze erforderten bis zur neutralen Reaktion auf

[1]) Das Malz enthielt 8,5% Wasser. Das Extrakt, auf Trockensubstanz berechnet, betrug 67,9%, die Rohmaltose 46,03%. Das Verhältnis von Zucker: Nichtzucker war = 1 : 0,47.

rot 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure
blau 10 » $^1/_{10}$ N.-Kalilauge.

Differenz: $5 + 10 = 15$ ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali oder 1,5 ccm N.-Alkali.

Die Kontrolle der hier angewendeten Papiere ergab, dafs die Differenz 1,5 ccm N.-Alkali einem Phosphorsäuregehalt = 0,130 g entspricht.

Nach der Molybdänmethode wurde gefunden: 0,098 g Phosphorsäure.

Demnach würden $\frac{0{,}098 \cdot 100}{0{,}13} = 75{,}3\ \%$ der Differenz auf die vorhandenen Phosphate treffen, **24,7** % dagegen auf andere Körper.

Die Untersuchungen über die hier in Rede stehenden Verhältnisse sind noch nicht beendigt; unter anderem ist auch noch zu ermitteln, inwieweit die Gegenwart von etwas Calcium- und Magnesiumphosphat neben Alkaliphosphaten das Resultat beeinflufst.

Wie aus obigem und mehreren ähnlichen Versuchen mit anderen Malzsorten zu schliefsen ist, enthält eine wie oben bereitete Würze keine freie Säure (Milchsäure).

3. Versuch. Um auch die Verhältnisse der Praxis zur Geltung kommen zu lassen, wurden in einer Brauerei die Zunahme der Acidität beim Maischen, Würzekochen und während der Hauptgärung verfolgt.

Die Acidität wurde bestimmt:

a) nach dem ersten Dickmaisch,

b) nach kurzem Kochen im Hopfenkessel,

c) im Gärbottich vor dem Anstellen,
d) nach 2tägiger Gärung,
e) nach 10tägiger Gärung.

Aufserdem wurde auch das spez. Gewicht, bezw. der Extrakt- und Alkoholgehalt bestimmt, sowie die flüchtige Säure (bei d und e).

Für 100 ccm filtrierte Würze (bezw. Bier) wurde gebraucht an ccm N.-Schwefelsäure bezw. N.-Alkali bis zum Neutralpunkt auf rotem und blauem Lackmuspapier:

	a.	b.	c.	d.	e.
rot[1]:	0,1 N.-S.	0,0	0,0	0,2 N.-K.	0,6 N.-K.
blau:	0,85 N.-K.	0,9	1,1	1,5 „	1,9 »
Differenz[2]:	0,95	0,9	1,1	1,3	1,3 ccm N.-K.

Das spez. Gewicht, der Extraktgehalt und resp. Alkoholgehalt betrug:

	a.	b.	c.	d.	e.
Spez. Gew.	1,0329	1,0425	1,0517	1,0477	—
Extrakt .	8,17	10,5	12,7	11,9	6,6 %.
Alkohol .	—	—	—	0,33	2,8 %.

Die flüchtige Säure wurde bei d und e durch Destillation im Wasserdampfstrome ermittelt. Das Destillat wurde von Kohlensäure befreit und unter Zusatz von Phenolphtaleïn titriert. Es wurde gebraucht bei

d) nach 2tägiger Gärung 0,7 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali
oder 0,07 » N.-Alkali;
e) nach 10tägiger Gärung ca. 2,0 » $^1/_{10}$ N.-Alkali
oder 0,2 » N.-Alkali.

---

[1]) Violettrot, nicht zwiebelrot.

[2]) Zwischen den Neutralpunkten auf dem roten und blauen Papier.

Die Würze reagierte nach dem ersten Dickmaisch auf violettrotem Papier alkalisch, noch stärker alkalisch auf zwiebelrotem. Im Hopfenkessel und im Gärbottich, vor dem Anstellen, reagierte sie auf dem violettroten Papier neutral, auf dem zwiebelroten alkalisch, auf dem blauen natürlich immer stark sauer. Die amphotere Reaktion der Würze ging erst nach eingetretener Gärung in eine rein saure Reaktion über.

Ergebnis. Die Würze enthält keine freie Säure; letztere entsteht erst bei der Gärung. Ihre Bildung und Vermehrung läfst sich mit rotem Lackmuspapier nachweisen. Die Differenz zwischen den Neutralpunkten auf rotem und blauem Lackmuspapier nimmt während der Gärung nicht ab, wodurch die auch von anderer Seite[1]) gemachte Beobachtung bestätigt wird, dafs der Verbrauch an Kaliumphosphat seitens der Hefe ein sehr geringer ist. Die geringe Zunahme der Differenz erklärt sich, wenigstens zum Teil, daraus, dafs bei der Gärung Bernsteinsäure und Essigsäure entstehen und dafs die beim Titrieren entstehenden Salze dieser Säuren etwas alkalisch reagieren.

Die Summe der während einer 10tägigen Gärung gebildeten Säuren entsprach 0,6 ccm N.-Alkali. Diese Säuren sind jedoch nicht, bezw. nur zum Teil, als im freien Zustande vorhanden zu betrachten. Denn die Würze reagierte vor dem Anstellen mit Hefe zwar auf dem violettroten, nicht aber auf dem zwiebelroten Papier neutral,

[1]) Prior, Bayer. Brauer-Journ. V, 50.

auf letzterem vielmehr deutlich alkalisch, und es ist also anzunehmen, dafs ein Teil der gebildeten Säuren auf den alkalisch reagierenden Körper eingewirkt habe. Bei konsumreifem Bier wurde zu ermitteln gesucht, wie viel von den bei der Gärung gebildeten Säuren im freien Zustande verbleibt. Vergl. Abschnitt VI C.

4. Versuch. 50 ccm eines kalten Malzauszuges wurden unter Anwendung von Phenolphtaleïnlösung und blauem Lackmuspapier mit $^1/_{10}$ N.-Alkali titriert.

$^1/_{10}$ N.-Alkali	blaues Lackmuspapier	Phenolphtaleïn
2,7	neutrale Reaktion	farblos
3,0	—	»
4,0	—	schwache Rötung

Ergebnis. Der Eintritt der Endreaktion wird bei Phenolphtaleïn durch gewisse Körper (Amide?) im Malzauszug erheblich verzögert. Es erscheint daher dieser Indikator zur Titration von kalten Malzauszügen und Würzen nicht geeignet (vergl. Abschnitt III).

VI.

Titration von Bier, von einzelnen Bestandteilen desselben und von Gemischen dieser Bestandteile. Erkennung von Neutralisationsmitteln.

Verschiedene Biere, in angegebener Weise durch einen Luftstrom von Kohlensäure befreit, wurden unter Anwendung von zwiebelrotem,

violettrotem, violettblauem und blauem Lackmuspapier auf ihren Säuregehalt geprüft.

Die flüchtige Säure wurde durch Erhitzen im Wasserdampfstrom nach Landmann bestimmt. Bei einigen Bieren kam vergleichsweise auch die Methode von Prior zur Anwendung.

Aufserdem wurden auch die wichtigeren, im Biere enthaltenen, sauer reagierenden Bestandteile im reinen Zustande für sich, sowie in Gemischen der Prüfung unterzogen, um von jedem derselben seinen Einflufs bei der Titration (bezw. Destillation) des Bieres auf das Resultat kennen zu lernen.

Über letztere Versuche soll hier zuerst berichtet werden.

A. Verhalten der Milchsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure (bezw. des Asparagins) bei der Titration.

1. Milchsäure.

Versuch. 5 ccm einer sehr verdünnten Milchsäure — 2.931 g reine Milchsäure, von Kahlbaum, in kohlensäurefreiem Wasser zu 100 ccm gelöst — wurden noch mit 20 ccm Wasser versetzt und, wie angegeben, unter Ausschluss der Luftkohlensäure in einer kleinen Woulf'schen Flasche mit $^1/_{10}$ N.-Alkali titriert.

Indikatoren: 1. Lackmuspapiere: a) zwiebelrot (Neutralzahl = 6), b) violettrot (= 22), c) violettblau (= 87). — 2. Phenolphtaleïn.

	Lackmuspapiere			Phenolphtaleïn
	a	b	c	
ccm N.-Alkali	1,10	1,13	1,15	1,15 schwache Rötung

Ergebnis. Die Neutralpunkte auf rotem und blauem Lackmuspapier fallen bei Milchsäure sehr nahe zusammen. Die geringe Differenz ist für die Titration des Bieres fast gänzlich ohne Belang.

Phenolphtaleïn liefert dasselbe Resultat wie violettblaues Lackmuspapier.

2. Essigsäure.

Versuch. 5 ccm sehr verdünnte Essigsäure wurden mit 20 ccm kohlensäurefreiem Wasser versetzt und, wie angegeben, titriert. Indikatoren: wie oben.

	Lackmuspapiere			Phenolphtaleïn
	a	b	c	
ccm N.-Alkali	0,3	0,76	0,79	0,79 sehr schwache Rötung 0,80 deutliche Rötung, aber noch schwach.

Ergebnis. Die Differenz zwischen b und c ist nicht unerheblich, sie ist verhältnismässig grösser, als sie bei Milchsäure gefunden wurde. Auffallend grofs erscheint aber die Differenz zwischen a und b. (NB. Wenn die Lösung auf b neutral reagiert, scheint sie sich ähnlich wie eine Lösung von saurem essigsauren Kali zu verhalten.) — Phenolphtaleïn liefert dasselbe Resultat wie violettblaues Lackmuspapier.

3. Bernsteinsäure.

Versuch. 0,52 g reine Bernsteinsäure wurden in kohlensäurefreiem Wasser zu 100 ccm gelöst.

5 ccm der Lösung wurden noch mit 20 ccm Wasser versetzt und titriert. Indikatoren wie oben.

	Lackmuspapiere			Phenolphtaleïn
	a	b	c	
ccm N.-Alkali	0,17	0,37	0,42	0,42 schwache Rötung

Ergebnis. Die Differenz zwischen den Neutralpunkten auf b und c ist erheblich, noch grösser als bei Essigsäure. Auffallend grofs ist auch hier die Differenz zwischen a und b. Phenolphtaleïn liefert dasselbe Resultat wie violettblaues Lackmuspapier.

Nimmt man mit Pasteur an, dafs bei der Gärung ca 6% des Zuckers nicht in Alkohol und Kohlendioxyd zerfallen, sondern Glycerin- und Bernsteinsäure (nebst Kohlendioxyd) liefern und dafs das Verhältnis des Glycerins zur Bernsteinsäure 3,64 : 0,673 ist, so würde sich für ein Bier, wenn dessen Stammwürze 13%, das Verhältnis von Maltose: Nichtmaltose in derselben = 1 : 0,5 und der Vergärungsgrad 50% beträgt, bei der Zersetzung von 6,5 g Zucker eine Bernsteinsäuremenge = 0,042 g berechnen. Diese würde 0,71 ccm N.-Alkali entsprechen, welche Zahl indes zu hoch sein dürfte.[1])

Bei vorstehender Annahme würde für die Bernsteinsäure in 100 g Bier — falls sie im freien Zustande vorhanden ist — 0,7 ccm N.-Alkali bis zur neutralen Reaktion auf blauem Papier nötig sein,

[1]) vergl. Straub, Forschungsb. Lebensmittel etc. 2, 382. Chem.-Ztg. Rep 1895, S. 405.

für violettrotes Papier dagegen annähernd 0,6 ccm. Die Differenz würde demnach annähernd 0,1 ccm N.-Alkali betragen (genauer 0,08 ccm).

4. Asparagin (vgl. Abschn. III).

Versuch. 1 g Asparagin wurde in kohlensäurefreiem Wasser zu 100 ccm gelöst.

20 ccm der Lösung wurden noch mit 30 ccm Wasser verdünnt und titriert. Indikatoren: wie oben.

	Lackmuspapiere			Phenolphtaleïn
	a	b	c	
ccm N.-Alkali	Reaktion alkalisch	0,0	0,1	0,2 sehr schwache Rötung 0,4 schwache Röt 0,6 mäfsig starke Rötung

Ergebnis. Die Differenz zwischen den Neutralpunkten auf violettrotem und violettblauem Papier ist merklich. Auf blauem Papier ist der Neutralpunkt schlecht zu finden. Die Rotfärbung des Phenolphtaleïns wird durch Asparagin ähnlich verzögert wie durch Ammoniak. Vergl. S. 56.

5. Monokaliumphosphat (vergl. Abschn. IV).

B. Titration eines Gemisches von Monokaliumphosphat, Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure.
a) **mit** Asparagin und b) **ohne** Asparagin.

Versuch a.

I. Das Gemisch enthielt: 25 ccm Monokaliumphosphatlösung, enthaltend 0,153 g Monokaliumphosphat[1]) oder 0,08 g Phosphorsäure (P_2O_5),

[1]) vergl. Abschn. IV.

5 ccm sehr verdünnte Milchsäure[1]),
5 » » » Essigsäure[1]),
5 » » » Bernsteinsäure[1]),
20 » verdünnte Asparaginlösung[1]),

Die Gesamtlösung wurde mit Wasser auf 100 ccm gebracht und mit $^1/_{10}$ N.-Alkali titriert. Indikatoren: violettrotes und violettblaues Lackmuspapier.

Es wurden bis zur neutralen Reaktion auf diesen Papieren die nachstehenden resp. Quantitäten N.-Alkali gebraucht.

	Lackmuspapier	
	violettrot	violettblau
ccm N.-Alkali:	2,53	3,48

Für die einzelnen Bestandteile des Gemisches waren bei den oben erwähnten Titrationen gebraucht worden:

	violettrot	violettblau	
Monokaliumphosphat	0,25 ccm	0,975 ccm	N.-Alkali,
Milchsäure	1,13 »	1,15 »	»
Essigsäure	0,76 »	0,79 »	»
Bernsteinsäure . .	0,37 »	0,42 »	»
Asparagin	0,00 »	0,10 »	»
Summe	2,51 ccm	3,435 ccm	

II. Bei einer Wiederholung des Versuches wurden auch zwiebelrotes und blaues Lackmuspapier, sowie Phenolphthaleïn als Indikatoren angewendet.

Mit dem zwiebelroten Papier wurde erhalten: 1,68 ccm N.-Alkali.

Mit dem blauen: ca. 3,8 ccm.

[1]) vergl. Abschn. VI A.

Mit Phenolphtaleïn:

bei 3,7 sehr schwache Rötung
» 3,9 mässig starke »
» 4,0 starke Rötung.

Ergebnis: Bei violettrotem und violettblauem Papier sind die Neutralpunkte leicht festzustellen und übt das Asparagin keinen merklich verzögernden Einflufs aus. Bei blauem Papier dagegen und noch mehr bei Phenolphtalein, ist ein solcher verzögernder Einfluss des Asparagins auf den Eintritt der Endreaktion deutlich bemerkbar.

Die gefundene Menge N.-Alkali und die berechnete stimmen bei ersteren Papieren gut überein.

Versuch b.

Ein Gemisch derselben Körper wie oben, jedoch ohne Asparagin titriert.

	Lackmuspapier				Phenol-phtaleïn
	zwiebel-rot	violett-rot	violett-blau	blau	
Gefunden:	1,70	2,55	3,40	3,54	3,50 ccm N.-A.
Berechnet:	1,64	2,51	3,33	3,45	3,43 ccm N.-A.

Ergebnis: Während bei Gegenwart von Asparagin das violettrote und violettblaue Lackmuspapier als die besten Indikatoren zur Bestimmung der vorhandenen Säuren und sauren Phosphate erscheinen, liefern bei Abwesenheit von Asparagin auch die übrigen angewandten Indikatoren (blaues Lackmuspapier und Phenolphtaleïn) gute Resultate.

Die Differenz zwischen den Neutralpunkten auf dem violettroten und violettblauen Papier (Neutralzahlen: 22 und 87) beträgt:

1. bei Versuch a, also bei Gegenwart von Asparagin: 3,48—2,53 = **0,95 ccm** N.-Alkali.

2. bei Versuch b, also bei Abwesenheit von Asparagni: 3,40—2,55 = **0,85 ccm** N.-Alkali.

Die durch das Monokaliumphosphat verursachte Differenz beträgt in beiden Fällen: 0,975 — 0,25 = **0,725 ccm** N.-Alkali.

Drückt man die durch das Kaliumphosphat verursachte Differenz in Prozent der gefundenen Gesamt-Differenz aus, so beträgt dieselbe:

I. bei Versuch a (mit Asparagin) $\frac{0.725 \cdot 100}{0,95}$ = **76,3 Proz.**

II. bei Versuch b (ohne Asparagin) $\frac{0,725 \cdot 100}{0,85}$ = **85,3 Proz.**

Bei Versuch a treffen somit auf die organischen Säuren und das Asparagin 23,7 Prozent von der Gesamtdifferenz, während 76,3 Prozent auf Rechnung des Monokaliumphosphates zu stehen kommen.

Bei Versuch b treffen auf die organischen Säuren 14,7 Prozent von der Gesamtdifferenz, 85,3 Prozent dagegen auf das Monokaliumphosphat.

C. Säurebestimmung im Biere mit violettrotem und violettblauem Lackmuspapier.

Da auf einem zwiebelroten und einem ganz blauen Lackmuspapiere die Neutralpunkte nicht sehr

leicht festzustellen sind und da ausserdem die im Bier enthaltenen Amidverbindungen etc. bei Anwendung dieser Indikatoren einen störenden Einfluſs auszuüben scheinen, so daſs Täuschungen nicht ausgeschlossen sind, so benützte ich bei der Säurebestimmung im Biere in der Regel ein violettrotes und ein violettblaues Papier; auf diesen kann der Neutralpunkt ohne Schwierigkeit mit hinreichender Genauigkeit festgestellt werden. Zum Vergleiche wurden jedoch auch die anderen Indikatoren angewendet.

100 bezw. 50 ccm des filtrierten und geschüttelten Bieres, bei 17,5° C. abgemessen, wurden in der Woulf'schen Flasche bei 40—45° C. durch einen Luftstrom von Kohlensäure befreit und sodann mit $^1/_5$ bezw. $^1/_{10}$ N.-Kalilauge titriert.[1])

Die Prüfung und Feststellung des Neutralpunktes geschah, wie folgt: Ein Tropfen des Bieres wurde in Form eines von der Mitte des Papieres gegen den Rand zu gerichteten, mäſsig langen und breiten Streifens auf das betreffende Papier gebracht[2]) und, wenn die Reaktion nicht sofort deutlich sauer war, der Tropfen kurze Zeit (ca. 10—15 Sek.) liegen

---

[1]) Bei sehr engen Büretten kann auch $^1/_2$ N.-Lauge angewendet werden.

[2]) Die fast quadratisch geschnittenen Papierstreifen wurden in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt und beim Gebrauch nach dem Herausnehmen (mit der Pincette) auf einem etwas kleineren konischen Kork mittels einer kurzen Stecknadel befestigt. Man vermeidet so die Berührung des Papieres mit der Hand. Daſs die Luft, in der man arbeitet, frei von Säure- und Ammoniakdämpfen sein muſs, versteht sich von selbst.

gelassen und sodann durch Anlegen des Glasstabes an den Rand des Papieres völlig abgenommen. Der Fleck wurde mit einem Tropfen reinen Wassers gewaschen und seine Farbe nunmehr festgestellt. Zum Vergleich wurde in zweifelhaften Fällen daneben mit neutralem, kohlensäurefreiem Wasser ein Fleck erzeugt (bei zwiebelrotem Papier auch ein solcher mit einer sehr verdünnten Lösung von Monokaliumphosphat). Am einfachsten findet man den Neutralpunkt, wenn man — wie bereits an einer anderen Stelle (Abschnitt IV) angegeben ist — die Lauge nach und nach bis zur schwach alkalischen Reaktion zufügt und dann das Mittel der Zahlen nimmt, bei welchen eine schwach saure und eine entsprechend schwache alkalische Reaktion bemerkt wurde.

Es gelingt, den Neutralpunkt — d. h. den Punkt, bei welchem das Bier auf dem betreffenden Lackmuspapier eben neutrale Reaktion zeigt — bis auf 0,05 ccm N.-Alkali genau zu finden (bei 100 ccm Bier). Auch in weniger günstigen Fällen z. B. bei etwas mangelhafter Beleuchtung, dürfte der Fehler nicht über ca. 0,1 ccm N.-Alkalt betragen. Dies gilt für violettrotes, violettes und violettblaues Papier; bei zwiebelrotem und ganz blauem Papier dagegen kann der Fehler etwas grösser sein.

Von den zahlreichen ausgeführten Analysen seien im folgenden einige als Beispiele angeführt. In der vorletzten Spalte ist die Differenz zwischen den Neutralpunkten auf dem violettroten[1]) und

[1]) vergl. Abschn. I.

violettblauen Papier[1]) angegeben, so dafs sie mit der in der letzten Spalte enthaltenen Phosphorsäure in Beziehung gebracht werden kann. Letztere wurde nach der Molybdänmethode bestimmt.

Tabelle IV.

In 100 ccm Bier			ccm N.-Alkali			
Nr.	Ort	Farbe	violettrot	violettblau	Differenz	Phosphorsäure g
I	Freising	mittel	0,75	1,70	0,95	0,073
II	»	»	0,75	1,75	1,00	0,081
III	München	»	0,75	1,70	0,95	0,077
IV	»	»	0,90	1,85	0,95	0,081
V	»	licht	0,50	1,40	0,90	0,074
VI	Nürnberg	dunkel	0,95	2,05	1,10	0,101
VII	Fürth	mittel	0,75	1,60	0,85	0,073
VIII	Pilsen	licht	0,55	1,40	0,85	0,072
IX	Nürnberg	mittel	0,65	1,60	0,95	0,077

Sämtliche Biere waren nach Aussehen, Geschmack etc. als sehr gute, normale Biere zu bezeichnen.

Blaues Lackmuspapier gab ein um 0,1 bis 0,3 ccm[2]) N.-Alkali höheres Resultat als das violettblaue, und mit »rotem Phenolphtaleïn« trat die Endreaktion erst ein, wenn alsdann (d. h. nach Erreichung des Neutralpunktes auf dem blauen Papier) noch 0,1—0,2 ccm N.-Alkali zugesetzt wurden.

[1]) Die Neutralzahlen der hier angewendeten Lackmuspapiere waren ca. 22 und 87.

[2]) Bei dem dunkeln Nürnberger Bier sogar 0,5 ccm.

Es wurde von diesen Bieren auch das spezifische Gewicht, sowie der Alkohol- und Extraktgehalt bestimmt und aus letzteren beiden die Stammwürze berechnet. In der Regel zeigten die Biere mit gröfserem Extraktgehalt der Stammwürze auch einen höheren Säuregehalt (notabene bei gleicher Art des Mälz- und Brauverfahrens); doch traf dies nicht immer zu.

Aus den oben mitgeteilten Resultaten der Säurebestimmung läfst sich folgendes ersehen:

1. Mit violettblauem Papier findet man den Säuregehalt eines Bieres mindestens doppelt so grofs als mit violettrotem Papier.

2. Die Differenz zwischen den mit diesen beiden Indikatoren erhaltenen Resultaten ist also bei normalen Bieren stets grösser als die mit dem roten Papier allein gefundene Säuremenge.

3. Diese Differenz steht in erkennbarer Beziehung zum Phosphorsäuregehalt des Bieres, hängt aber nicht allein von diesem ab. Sie ist in der Regel gröfser, wenn der Phosphorsäuregehalt gröfser ist, und umgekehrt. Ausnahmen von dieser Regel finden ihre Erklärung in der Anwesenheit gröfserer oder geringerer Mengen von anderweitigen, auf den Lackmusfarbstoff einwirkenden Körpern, z. B. Amidverbindungen,

---

[1]) Über saure Biere vergl. Abschn. VI D.

4. Der Gehalt des Bieres an freier Säure ist ein sehr geringer. Denn die Zahl, welche bei Anwendung des violettroten Papieres erhalten wird, setzt sich zusammen:

a) aus der für die freien Säuren verbrauchten Alkalimenge,

b) aus der Alkalimenge, welche zur Überführung von ca. 22 % der vorhandenen primären Phosphate in sekundäre[1]) erfordert wurde. (Das hier gebrauchte violettrote Papier hatte nämlich annähernd die Neutralzahl 22.)

c) aus der weiterhin noch durch die alkalische Reaktion von essigsaurem und bernsteinsaurem Kali, von Amiden etc. bedingten Einwirkung auf das violettrote Papier.

Berechnet man nun — zunächst mit Aufserachtlassung des Punktes c — z. B. bei Bier II, wieviel freie Säure dasselbe enthalten kann, so ergibt sich folgendes:

Die Neutralzahlen der angewendeten Indikatoren waren 22 und 87. Die Differenz 87—22=65 entspricht nach früheren Mitteilungen einem Phosphorsäuregehalt = 0,08 g P_2O_5.

Das in Rede stehende Bier Nr. II enthielt fast genau die obenbezeichnete Phosphorsäuremenge, nämlich 0,081 g P_2O_5 in 100 ccm. Dafür berechnet sich eine Differenz = 65,8, abgerundet 66.

---

[1]) Dieselben wurden hier als primäres Kaliumphosphat in Rechnung gebracht, neben welchem sich im Biere auch geringe Mengen anderer Phosphate finden. Der hiedurch etwa entstehende Fehler dürfte wohl nur unbedeutend sein.

Da die Differenz 65 der Neutralzahl 22 für das hier angewendete rote Lackmuspapier entspricht, so berechnet sich bei einer Differenz = 66 die Zahl 22,3.

Von der bis zum Neutralpunkt auf dem roten Papier verbrauchten Alkalimenge sind also ca. 0,223 ccm N.-Alkali auf Rechnung der in dem Biere enthaltenen primären Phospate zu setzen und folglich in Abzug zu bringen:

0,75—0,223 = **0,527 ccm** N.-Alkali.

Im höchsten Falle kann also in diesem Biere eine Säuremenge im freien Zustande vorhanden sein, welche ca. 0,53 ccm N.-Alkali entspricht. Dieselbe ist aber höchst wahrscheinlich geringer — aus dem oben bei Punkt c angedeuteten Grunde.

In ähnlicher Weise, wie bei diesem Beispiel, kann für die übrigen Biere der Gehalt an freier Säure annähernd berechnet werden. Derselbe schwankt bei normalen Lagerbieren innerhalb sehr enger Grenzen und steht, wie es scheint, in einer bestimmten Beziehung zum Extraktgehalt der Stammwürze, zu der Art des Mälz- und Brauverfahrens, der Gärführung und der Hefensorte.

Untersuchungen darüber, inwieweit sich der Gehalt des Bieres an freier Säure durch Ausschütteln mit Äther u. s. w. bestimmen läfst, sind im Gange.

5. Auch die Gesamtacidität schwankt bei normalen Lagerbieren innerhalb engerer Grenzen, als man seither glaubte. Die bisher angenommene Grenzzahl für den Säure-

gehalt (die »Gesamtsäure«) von Bier — 3 ccm N.-Alkali pro 100 g Bier bei Anwendung von »violettem« Lackmuspapier — erscheint zu hoch und entspricht in mehrfacher Beziehung nicht der Wirklichkeit, u. a. schon deshalb nicht, weil ein unbestimmt violettes Papier die Grundlage für sie bildet. (Vergl. auch Abschnitt I.)

6. Der Gehalt eines normalen Lagerbieres an freier Säure erreicht nach meinen bisherigen Erfahrungen niemals eine Höhe von 1 ccm N.-Alkali, sondern bleibt hinter dieser Zahl meist erheblich zurück, was mit den von Prior mitgeteilten Resultaten nicht übereinstimmt.

Prior[1]) fand in verschiedenen normalen Bieren — bei der Säurebestimmung mit »rotem Phenolphtaleïn« und bezw. nach der von ihm ausgearbeiteten Methode zur Trennung der sauren Phosphate sowie der fixen und flüchtigen Säuren — pro 100 ccm Bier:

a) Gesamtsäure: 2,22—2,74 ccm N.-Alkali;
b) saure Phosphate: 1,09—1,52 ccm N.-Alkali;
c) fixe Säuren: 0,56—0,73 } zus. 1,01—1,245
d) flüchtige Säuren: 0,45—0,515 } ccm N.-Alkali.

Die hier mitgeteilten Zahlen erscheinen, namentlich was die freien Säuren betrifft, als zu hoch. Im Vorausgehenden wurden bereits einige Fehlerquellen des Verfahrens angedeutet. Über die von mir nach Prior's Methode erhaltenen Resultate soll anderweit berichtet werden.

---

[1]) Prior, Trennung und Bestimmung der Säuren in Bier, Würze, Malz etc. Bayer. Brauer-Journal 1892. II. S. 376.

D. Säurebestimmung in sauer gewordenem Biere. Nachweis von Neutralisationsmitteln.

Um zu sehen, inwieweit sich bei sauer gewordenen Bieren nach dem von mir angewendeten Verfahren die Zunahme der freien Säure mittels des roten und blauen Lackmuspapieres nachweisen läfst, wurden u. a. nachstehende Versuche ausgeführt:

Bier I (vergl. Tabelle IV) wurde in halbgefüllten Gläsern, lose bedeckt, bei den unten angegebenen Temperaturen und während der angegebenen Zeit stehen gelassen, sodann filtriert und nach völliger Entfernung der Kohlensäure titriert.

Tabelle V.

Zeit	Temperatur	ccm N.-Alkali			
		violettrot	violettblau	Differenz	Zunahme
—	Frisches Bier	0,75	1,7	0,95	—
2 Tage	20—25° C	1,00	1,95	0,95	0,25
2½ Tage	»	1,25	2,25	1,00	0,50
3 Tage	»	1,90	2,9	1,00	1,15

Ergebnis.

1. Während die Differenz zwischen den für das violettrote und violettblaue Papier verbrauchten Alkalimengen annähernd dieselbe bleibt, d. h. nur sehr wenig zunimmt[1]), steigert sich die für das erstere Papier verbrauchte Alkalimenge fortwährend, und die Zunahme der freien Säure

[1]) Wegen der alkalischen Reaktion, welche das bei der Titration entstehende Alkalisalz der Essigsäure zeigt.

kann also mit diesem Indikator sehr genau nachgewiesen werden.

2. Während bei normalem Bier die erwähnte Differenz mindestens ebenso grofs ist, als die für das violettrote Lackmuspapier verbrauchte Alkalimenge, ändert sich dieses Verhältnis beim Sauerwerden des Bieres zusehends,

Vielleicht kann — im Verein mit der Bestimmung der flüchtigen Säure im Wasserdampfstrome — gerade die Feststellung dieses Verhältnisses den richtigen Anhaltspunkt bieten, wenn es sich am die Beantwortung der Frage handelt: Wann ist ein Bier für sauer zu erklären?[1])

Während nach dem bisher üblichen Verfahren der Säurebestimmung und der Beurteilung der erhaltenen Resultate sehr leicht der Fall eintreten kann, dafs das Urteil der Zunge mit dem Ergebnis der chemischen Analyse nicht übereinstimmt, dürfte ein solcher Fall ausgeschlossen sein, wenn man — dem Obigen gemäfs — in folgender Weise verfährt:

---

[1]) Aufserdem kann auch der Vergleich zwischen der Acidität des Bieres und dem (berechneten) Extraktgehalt der Stammwürze einen Anhaltspunkt an die Hand geben. Bei normalen Bieren mit höherem Extraktgehalt der Stammwürze habe ich häufig auch einen etwas gröfseren Gehalt an freier Säure beobachtet. Da die »Acidität« eines Bieres von der Quantität der darin enthaltenen sauren Phosphate wesentlich abhängt, so ist hierauf bei der Beantwortung obiger Frage selbstverständlich die gebührende Rücksicht zu nehmen.

Man wendet bei der Titration des gänzlich kohlensäurefreien Bieres sowohl rotes als blaues [1]) Lackmuspapier von möglichst genau festgestellter Farbennüance an, berechnet sodann die Differenz zwischen den beiden verbrauchten Quantitäten N.-Alkali und vergleicht dieselbe mit der für das rote Papier verbrauchten Quantität N.-Alkali. Je mehr freie Säure das Bier enthält, um so gröfser wird die beim roten Papier erhaltene Zahl im Vergleich zu der gefundenen Differenz sein.

Ist das Bier nicht etwa mit einem Neutralisationsmittel versetzt, so wird man auf diese Weise sofort ein richtiges Bild darüber erhalten, ob der Säuregehalt des Bieres ein normaler oder abnormer ist. Im letztgenannten Falle wird die Destillation des Bieres im Wasserdampfstrome darüber Aufschlufs geben, inwieweit der abnorme Säuregehalt auf Rechnung der flüchtigen Säuren (Essigsäure) zu setzen ist und inwieweit er von nicht flüchtigen Säuren herrührt.

Ist aber das Bier etwa mit einem Neutralisationsmittel versetzt, so wird sich ein solcher Zusatz unter gewissen Umständen schon bei der Titration mit N.-Alkali und dem Vergleiche der mit rotem und blauem Lackmuspapier erhaltenen Resultate mehr oder weniger bemerkbar machen. Mit Sicherheit aber kann dieser Zusatz durch Destillation des Bieres im Wasserdampfstrom für sich, sowie unter Zugabe von etwas N.-Schwefelsäure oder reiner Phosphorsäure erkannt werden.

[1]) resp. violettrotes und violettblaues. Vergl. Abschn. VI C.

Man kann dabei in zweierlei Weise verfahren:

I. Man destilliert gleiche Quantitäten des Bieres, z. B. je 100 ccm

a) für sich, und

b) nach Hinzufügung von etwas N.-Schwefelsäure oder reiner Phosphorsäure

in ganz gleicher Weise. Die Destillate werden von der Kohlensäure befreit, nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ N.-Alkali titriert und die erhaltenen Zahlen miteinander verglichen.

War das Bier mit einem Neutralisationsmittel versetzt, so wird bei b eine gröfsere Zahl zum Vorschein kommen als bei a.

II. 100 oder 50 ccm des Bieres werden im Wasserdampfstrom destilliert, mehrmals je 100 ccm des Destillates getrennt aufgefangen und wie oben angegeben titriert. Jedes folgende Destillat enthält weniger Essigsäure als das vorhergegangene und bedarf daher weniger $^1/_{10}$ N.-Alkali. Nun versetzt man das Bier mit etwas (z. B. 1 ccm) N.-Schwefelsäure oder reiner Phosphorsäure und destilliert weiter. Das nächste Destillat (100 ccm) wird nun — wenn das Bier mit einem Neutralisationsmittel versetzt war — einen auffallend hohen Gehalt an Essigsäure zeigen, einen höheren als das unmittelbar vorausgegangene Destillat.

Auf solche Art läfst sich auch eine geringe Menge eines Neutralisationsmittels noch erkennen. Es gelang mir z. B. so, einen Zusatz von 0,042 g Natriumbikarbonat — entsprechend 0,5 ccm N.-Alkali — zu 100 ccm sauer gewordenem Bier noch mit Bestimmtheit nachzuweisen.

VII.

Bestimmung der flüchtigen Säure im Bier durch Destillation im Wasserdampfstrome.

Zur Bestimmung der flüchtigen Säure (Essigsäure) im Bier bedient man sich gegenwärtig meist der von Landmann angegebenen Methode. Es wird dabei gewöhnlich so lange destilliert, bis das Destillat das vierfache Volum von demjenigen des angewandten Bieres beträgt. Man ist sich hierbei zwar bewufst, dafs nicht alle Essigsäure in das Destillat übergeht, da es sehr schwierig ist, aus einer essigsäurehaltigen Flüssigkeit diese Säure völlig abzudestillieren; allein man weifs nicht, ein wie grofser Teil der Essigsäure auf diese Weise noch im Bier verbleibt, sondern begnügt sich mit der Annahme, dafs es nur mehr wenig sein könne.

Ich suchte mir daher über diesen noch etwas dunklen Punkt Aufklärung zu verschaffen und zwar zunächst in der Weise, dafs ich bei einigen Bieren die Destillation fortsetzte, bis nur mehr höchst geringe Mengen flüchtiger Säure im Destillat sich nachweisen liefsen.

Versuch.

Die in Tabelle IV aufgeführten neun Biere wurden im Wasserdampfstrom destilliert. Der Apparat war aus Jenaer Geräteglas gefertigt. Das Überspritzen von Flüssigkeit wurde durch einen Destillieraufsatz nach Reitmair-Stutzer verhindert. Die Flamme unter der das Bier enthaltenden Kochflasche wurde so reguliert, dafs das Volum

des Bieres — 100 oder 50 ccm — während des Durchleitens der Wasserdämpfe stets ungefähr das gleiche blieb. Auf diese Weise ist man sicher, dafs keine Milchsäure mit der Essigsäure in das Destillat übergeht, während dies der Fall ist, wenn das Bier auf ein kleines Volum konzentriert wird.[1])

Die Kochflasche, welche das Wasser enthielt, wurde über freier Flamme, ohne Drahtnetz, erhitzt. Die Destillation geht auf solche Art rasch von statten, so dafs in 25—30 Minuten 200 ccm Destillat erhalten werden. Die Destillate wurden durch einen Luftstrom von Kohlensäure befreit und unter Zusatz von Phenolphtaleïn titriert. Bei einigen Bieren wurde die Destillation fortgesetzt und das 8- bezw. 10fache des Volums (50 ccm) abdestilliert.

Die Destillate von je 100 ccm Bier verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali:

Tabelle V.

Bier, je 100 ccm	Abdestilliertes Volum		
	4fach	8fach	10fach
I	2,1	2,5	2,6
II	2,5	2,9	3,0
III	2,5	3,0	—
IV	2,3	—	—
V	1,7	—	—
VI	2,7	3,3	3,4
VII	1,35	1,8	—
VIII	1,4	—	—
IX	2,15	—	—

[1]) Versuche mit reiner, sehr verdünnter Milchsäure bestätigen das hier Gesagte.

Ebenso wurde sauer gewordenes Bier[1]) (vergl. Abschn. VI D) destilliert.

Die Destillate von je 100 ccm Bier erforderten ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali:

Tabelle VI.

Bei 20—25° C gestanden	Abdestilliertes Volum		
	4fach	8fach	10fach
2 Tage	4,05	4,95	5,1
$2^1/_2$ Tage	7,60	9,57	9,78
3 Tage	13,10	16,10	16,80

Ergebnis.

1. Bei keinem der untersuchten normalen Biere erforderte das Destillat mehr als gegen 0,3 ccm N.-Alkali, wenn das vierfache Volum abdestilliert wurde.

Beim Abdestillieren des 10fachen Volums betrug die Alkalimenge zwischen 0,3 und 0,4 ccm N.-Alkali.

2. Wenn man bei normalen oder sauren Bieren die bei Destillation des 4fachen Volums übergehende Essigsäuremenge mit der bei Destillation des 10fachen Volums übergehenden vergleicht, so findet man, dafs die erstere nur ca. 80 % oder weniger von der letzteren beträgt.

Stenner[2]) hat aus seinen Beobachtungen Veranlassung genommen, die Landmann'sche Methode als unbrauchbar bezw. unzuverlässig zu bezeichnen, da man nie wisse, wann die Destillation zu unter-

[1]) Bier Nr. I.

[2]) Inaug.-Dissertation 1892 S. 31.

brechen sei — um den Fehler möglichst gering zu machen, der durch Zurückbleiben der erst bei 119° siedenden Essigsäure im Extrakt entstehe —, und da offenbar die Entwickelung von Essigsäure nach stundenlangem Durchleiten von Wasserdampf »auf einer langsamen Zersetzung der Extraktbestandteile durch den Wasserdampf« beruhe.

Dagegen ist zu sagen: Dieselbe Erscheinung tritt auch ein, wenn man ein Gemisch von Wasser und Essigsäure oder irgend ein Gemisch, das Essigsäure enthält, im Wasserdampfstrom destilliert.

Ich habe versucht, ob sich nicht dadurch, dafs man die Destillate von 100 zu 100 oder von 50 zu 50 ccm getrennt auffängt und titriert, eine bestimmte Beziehung zwischen den in den einzelnen Portionen enthaltenen Essigsäuremengen auffinden läfst. Die Destillation könnte dann abgekürzt und das Endresultat durch Rechnung ermittelt werden. Das Ergebnis war folgendes:

Die in den einzelnen Destillaten enthaltenen Essigsäuremengen bilden unter sich annähernd eine geometrische Reihe. Man kann also, wenn man das 1. und 2. Glied dieser Reihe kennt, die folgenden Glieder sowie auch die Summe aller Glieder daraus berechnen.

Versuch.

100 ccm einer etwas Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit [1]) wurden im Wasserdampfstrom destilliert.

[1]) Dieselbe war ein Gemisch von Wasser, etwas Monokaliumphosphat und 5 ccm sehr verdünnter Essigsäure, entsprechend 7,9 ccm N.-Alkali.

Das erste Destillat (100 ccm) erforderte
3,03 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali.

Das zweite Destillat (100 ccm) erforderte
1,85 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali.

Das zweite Glied beträgt $\frac{1{,}85 \cdot 100}{3{,}03} = 61{,}05\,\%$ vom ersten.

Und der Quotient aus dem zweiten und ersten Gliede ist:

$$1{,}85 : 3{,}03 = 0{,}6105.$$

Das dritte Glied kann nunmehr berechnet werden; es ist:

$$1{,}85 \cdot 0{,}6105 = \mathbf{1{,}129\ ccm.}$$

Der Versuch ergab: **1,10 ccm** $^1/_{10}$ N.-Alkali für das dritte Destillat.

Das vierte Glied würde nach der Rechnung betragen:

$1{,}129 \cdot 0{,}6105 = \mathbf{0{,}689\ ccm}$ $^1/_{10}$ N.-Alkali
bezw. $1{,}10 \cdot 0{,}6105 = 0{,}671$ » » »

Der Versuch ergab:
0,67 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den wirklich verbrauchten Alkalimengen beim 3. bezw. 4. Destillat ist eine befriedigende; für den hier zunächst in Betracht kommenden Zweck scheint sie mir völlig ausreichend.

Das nämliche Resultat erhielt ich bei der Destillation von normalen und von sauer gewordenen Bieren, und es gestaltet sich demnach die Bestimmung der Essigsäure im Wasserdampfstrome zu einer sehr einfachen, sicheren und ver-

hältnismäfsig rasch ausführbaren Operation, und zwar nicht nur für Bier, sondern für alle essigsäurehaltigen Flüssigkeiten.

Beträgt die für das erste Destillat verbrauchte Menge von $^1/_{10}$ N.-Alkali a ccm, die für das zweite Destillat verbrauchte Menge z. B. $^3/_5$ a ccm, so hat man für den Essigsäuregehalt der Flüssigkeit, ausgedrückt in ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali, folgende geometrische Reihe:

$$a + \frac{3}{5}a + \left(\frac{3}{5}\right)^2 a + \left(\frac{3}{5}\right)^3 a \ldots\ldots + \left(\frac{3}{5}\right)^{n-1} a$$

Und die Summe aller Glieder beträgt: $\frac{a}{1-q}$, wobei für den hier angenommenen Fall $q = \frac{3}{5}$ zu setzen ist.

Bei dem obigen Versuch erforderte das erste Destillat 3,03 ccm, das zweite 1,85 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali. Der Quotient war also:

$$1{,}85 : 3{,}03 = 0{,}6105.$$

Nach der Formel $\frac{a}{1-q}$ berechnet sich demnach der Gehalt der Flüssigkeit an Essigsäure wie folgt:

$$\frac{3{,}03}{1-0{,}6105} = \frac{3{,}03}{0{,}3895} = \mathbf{7{,}8\ ccm}\ ^1/_{10}\ \text{N.-Alkali.}$$

Wirklicher Gehalt an Essigsäure = **7,9 ccm** $^1/_{10}$ N.-Alkali.

Aus dem ersten und zweiten Destillat berechnet = **7,8 ccm** $^1/_{10}$ N.-Alkali.

Die Übereinstimmung der Zahlen ist eine befriedigende.

Versuch mit Bier.

Von mehreren Versuchen sei hier nur einer als Beispiel angeführt.

50 ccm Bier[1]) wurden im Wasserdampfstrom destilliert, 5mal je 100 ccm Destillat aufgefangen und die Destillate nach Entfernung der Kohlensäure unter Zusatz von 2—3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung titriert.

Die einzelnen Destillate erforderten nachstehende Quantitäten $^1/_{10}$ N.-Alkali:

1.	Destillat . . .	1,65 ccm,
2.	» . . .	0,85 «
3.	» . . .	0,45 »
4.	» . . .	0,27 »
5.	» . . .	0,15 »
	Summa:	3,37 ccm $^1/_{10}$ N.-Alk.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, war nach Überdestillieren des zehnfachen Volums noch nicht alle Essigsäure im Destillat. Was von ihr sich noch im Bier befand, konnte jedoch nur sehr wenig sein und nur etwas mehr als 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali erfordern, so dafs der Gehalt des Bieres an flüchtiger Säure = ca. 3,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali angenommen werden mufs.

---

[1]) Das Bier war zwei Tage bei Zimmerwärme im halbgefüllten Glase gestanden und hatte sich mit einem dünnen Häutchen bedeckt. Der Gehalt an Säure war ein höherer als der des frischen, normalen Bieres, der Geschmack zeigte an, dafs das Bier im Sauerwerden begriffen war. — Bei frischen, normalen Bieren wendet man zweckmäfsig **100 ccm** zur Destillation an.

Aus der für das erste und zweite Destillat verbrauchten Alkalimenge berechnet sich der Gehalt des Bieres an Essigsäure, wie folgt:

$$0{,}85 : 1{,}65 = 0{,}515 \text{ (Quotient).}$$

$$\frac{a}{1-q} = \frac{1{,}65}{1-0{,}515} = \frac{1{,}65}{0{,}485} = \mathbf{3{,}40\ ccm.}$$

Gefunden: 3,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali.
Berechnet: 3,4 » » »

Für den Essigsäuregehalt von **100 ccm** des Bieres ergibt sich sonach:

a) durch fortgesetzte Destillation gefunden: **0.70 ccm** N.-Alkali,
b) aus dem ersten und zweiten Destillat berechnet: **0,68 ccm** N.-Alkali.

Die Übereinstimmung der Zahlen ist eine befriedigende.

Hinsichtlich der im Vorstehenden angegebenen Methode zur Bestimmung der Essigsäure in Bier sowie in andern Flüssigkeiten bemerke ich hier noch folgendes:

1. Bei der Herstellung der beiden Destillate (1 und 2) mufs selbstverständlich in ganz gleicher Weise verfahren werden.

2. Setzt man die Destillation fort, so findet man, dafs der Quotient zwischen den Essigsäuremengen in den einzelnen Destillaten nicht ganz konstant bleibt, sondern sich in der Regel mehr oder weniger erhöht. Trotzdem liefert die angegebene Methode — Berechnung des Essigsäuregehaltes aus den für

das erste und zweite Destillat verbrauchten Quantitäten N.-Alkali — ein richtiges oder wenigstens ein befriedigendes Resultat. Der Grund der erwähnten Erscheinung liegt vielleicht darin, dafs beim Destillieren ohne Änderung des Volums die der Destillation unterworfene Flüssigkeit nicht blofs absolut, sondern auch relativ allmählich immer ärmer an Essigsäure wird.

3. Eine starke Erhöhung des Quotienten tritt namentlich dann ein, wenn das Bier neben freier Essigsäure auch ein essigsaures Salz enthält, also bei Bieren, denen ein Neutralisationsmittel zugefügt worden war. Durch das im Bier enthaltene Monokaliumphosphat wird hier während der Destillation das essigsaure Salz ganz allmählich zersetzt und Essigsäure frei gemacht. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Essigsäure nach der von mir mitgeteilten Methode ist es daher in diesem Falle selbstverständlich nötig, das Bier unter Zusatz von etwas N.-Schwefelsäure oder reiner Phosphorsäure zu destillieren.

4. Im Biere sind aufser der Essigsäure auch sehr geringe Mengen von anderen flüchtigen Säuren (Ameisensäure, Propionsäure) enthalten. Durch besondere Versuche soll ihr Verhalten bei der Destillation im Wasserdampfstrom, sowie ihr etwaiger Einflufs auf das Resultat der Essigsäure-Bestimmung ermittelt werden.

Schlufs.

Die Hauptergebnisse der in vorstehender Abhandlung niedergelegten Untersuchungen lassen sich kurz zusammenfassen, wie folgt:

a) Die quantitative Bestimmung von Phosphorsäure sowie von sauren Alkaliphosphaten auf titrimetrischem Wege unter Anwendung von Lackmus als Indikator ist ausführbar.

b) In Flüssigkeiten, welche freie Säuren neben sauren Alkaliphosphaten enthalten, läfst sich durch Titration mit N.-Alkali unter Anwendung eines roten und eines blauen Lackmuspapieres von genau festgestellter Farbennüance sowohl der Gehalt an freier Säure als auch die Quantität der vorhandenen Phosphate ermitteln.

c) Die saure Reaktion eines normalen Bieres rührt nur zum kleineren Teile von freien Säuren (Milchsäure, Essigsäure etc.) her, zum gröfseren dagegen von sauren Phosphaten. Aufserdem beteiligen sich auch noch andere Körper, wahrscheinlich Amidosäuren, an derselben.

d) Eine normale Würze enthält keine freie Milchsäure. Ihre saure Reaktion wird vielmehr zum

Teil durch saure Phosphate, zum andern Teil durch noch nicht näher bekannte Körper — wahrscheinlich Amidosäuren — verursacht.

e) Die in den Vereinbarungen bayerischer Vertreter der angewandten Chemie enthaltene Bestimmung, dafs die Ermittelung des Säuregehaltes von Bier durch Erwärmen auf 40 ° C und Titrieren mit Normallauge unter Anwendung eines »neutralen« (violetten) Lackmuspapieres erfolgen solle und die Acidität von 100 g Bier bis zu 3 ccm N.-Alkali — unter gewissen Umständen auch noch mehr — betragen dürfe, läfst sich für die Zukunft nicht aufrecht erhalten und erscheint einer Abänderung bedürftig.

f) Die bisherigen Anschauungen über den Gehalt normaler Biere an Essigsäure erfahren durch vorstehende Untersuchungen ebenfalls eine Modifikation.

g) Zur Bestimmung der Acidität von Bier, Würze, Malz, Wein etc., sowie zur Ermittelung des Gehaltes an flüchtiger Säure und zur Erkennung von Neutralisationsmitteln im Bier werden vom Verfasser neue, bezw. modifizierte, Methoden in Anwendung gebracht und mitgeteilt.

Der Verfasser, Adolf Ott, ist geboren am 29. Nov. 1851 zu Nesselwang, Bez.-A. Füssen, katholisch, Sohn des k. Posthalters Sigmund Ott und seiner Ehefrau Anna Ott, geb. Becherer. Derselbe absolvierte 1870 das humanistische Gymnasium zu Kempten, widmete sich in den Jahren 1870—75 an der Universität zu München, sowie auch an der technischen Hochschule daselbst dem Studium der Philosophie, Medizin und der gesamten Naturwissenschaften und bestand 1874/75 die Lehramtsprüfungen aus der Chemie und Naturgeschichte. — In den Jahren 1875—84 war er Assistent bezw. Dozent für Chemie an der k. technischen Hochschule zu Stuttgart, an der k. Universität zu München, sowie an der k. landwirtschaftlichen Zentralschule (Akademie) Weihenstephan, 1884—96 k. Lehrer für Chemie an der Realschule zu Freising und ist zur Zeit k. Professor der Chemie an der Luitpold-Kreisrealschule in München.